

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES IN THE FORMATION OF MULTI-COMPONENT COATINGS (FOR MECHANICAL ENGINEERING)

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-219-7-9>

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ КОБАЛЬТУ, ДОПОВАНИХ ТИТАН (IV) ОКСИДОМ

Єрмоленко І. Ю., Сарай В. В., Каракуркчі Г. В., Кривобок Н. А.

ВСТУП

Сучасні тенденції розвитку екотехнологій, зокрема й використання електролітичного водню як палива у низькотемпературних паливних елементах, як енергоносія для перетворення і зберігання енергії, як газуносія в газовій хроматографії, а також впровадження немедикаментозних методів детоксикації, реабілітації та відновлення психофізичного стану людини з використанням водень вмісних дихальних і питних сумішей спонукають науковців до розробки нових та удосконалення вже існуючих технологій одержання ефективних каталітичних матеріалів, як основного чиннику, що формує собівартість процесу одержання електролітичного водню. Багаторічними дослідженнями вітчизняних та закордонних науковців доведено доцільність використання багатокомпонентних електролітичних сплавів на основі металів родини заліза з d⁴-елементами (Mo, W, Re), що дозволяють реалізувати в тонких шарах комплекс необхідних властивостей: високі каталітичну активність, термічну та корозійну тривкість. Поряд з цим, окремої уваги заслуговують композитні покриття, доповані титан/цирконій оксидами, що мають підвищені фізико-механічні властивості та характеризуються більш високими показниками електрокаталітичної активності, порівняно з бінарними сплавами. Проте складність і варіативність фазового складу і морфології таких систем від форми поляризації та умов електролізу, з точки зору їх практичного застосування, а також той факт, що більшість розробок залишається на рівні лабораторних досліджень, актуалізує подальші дослідження в цьому напрямку, зокрема встановлення взаємозв'язку між умовами електролізу, складом, структурою і властивостями одержаних покриттів і композитів з подальшою комерціалізацією розроблених технологій.

1. Сучасний стан розробок електрокаталітичних електродних матеріалів

Багаторічні дослідження вітчизняних і закордонних учених довели перспективність створення бінарних і тернарних композицій металів родини феруму з тугоплавкими металами (молібден, вольфрам, реній). Більшість публікацій відноситься до бінарних систем¹, проте останнім часом спостерігається тенденція до переходу до тернарних систем, як електролітичних сплавів, так і композиційних покриттів.

Chonglun Fan, D. L. Piron та ін.² досліджували каталітичну активність бінарних сплавів нікелю і кобальту з молібденом і вольфрамом у реакції виділення водню. Покриття наносили на сітчастий електрод, виготовлений з нержавіючої сталі, з комплексних електролітів, що містять натрій цитрат та надлишок амоній гідроксиду (або натрій хлорид). Електроліз проводили при температурі 25–70 °С і густині струму 400–70 А/м². Автори наголошують про високу каталітичну активність осаджених покриттів в реакції виділення водню у 30 % розчині калій гідроксиду та відмічають найкращу каталітичну активність кобальт-молібденових композицій.

Відомі результати досліджень каталітичної активності бінарних покриттів Fe-Mo і Co-Mo групою науковців під керівництвом Кузнецова В. В.^{3,4,5}. Для осадження Fe-Mo сплаву автори пропонують аміакатно-цитратний електроліт на основі Fe(III), що містить, моль/дм³: Fe₂(SO₄)₃ – 0,1; Na₂MoO₄ – 0,04; C₆H₈O₇ – 0,28; NH₄Cl – 0,2; NaOH – до рН 3⁶. Осаджені при густині струму 3–10 А/дм² покриття

¹ Kuznetsov V. V., Kalinkina A. A., Pshenichkina T. V., Balabaev V. V. Electro-catalytic properties of cobalt-molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction. *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44, № 12. P. 1350–1358.

² Chonglun Fan, D. L. Piron, Abderrahman Sleb, and P. Paradis. Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis. *The Electrochemical Society J.* 1994. Vol. 141, Iss. 2. P. 382–387.

³ Kuznetsov V. V., Golyanin K. E., Pshenichkina T. V. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry.* 2012. Vol. 48, № 11. P. 1107–1112.

⁴ Голянин К. Е. Электрохимический синтез каталитических систем железо-молибден и изучение свойств полученного материала : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 02.00.01, 02.00.05. М., 2013. 17 с.

⁵ Кузнецов В. В. Электрохимическое получение молибденсодержащих материалов и их функциональные свойства : автореферат ... докт. техн. наук. М. : 2012. 34 с.

⁶ Голянин К. Е., Кузнецов В. В., Пшеничкина Т. В. Электроосаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита. *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 11. С. 1216–1221.

містять 35–40 мас. % молібдену та характеризуються наявністю невеликої кількості тріщин. Вміст кисню в поверхневих шарах покриття автори пов'язують з адсорбційними явищами при контакті з повітрям. За представленими даними⁷, густина струму обміну електрохімічної реакції виділення водню з 1,0 М розчину натрій гідроксиду становить $2,5 \cdot 10^{-2}$ А/см². Автори звертають увагу на часткове розчинення молібдену з поверхні електроду під час електролізу, проте це не призводить до зниження електрокаталітичної активності. На думку авторів, зниження питомої каталітичної активності електродного матеріалу компенсується збільшенням площі поверхні електроду.

Осаджені з аміакатно-цитратного електроліту покриття Co-Mo⁸ також демонструють значення густини струму обміну РВВ вищі за індивідуальні метали (кобальт і молібден). В роботі висувається припущення, що збільшення значень струму обміну обумовлено, по-перше, зростанням площі поверхні сплаву; по-друге, каталітичним ефектом, пов'язаним з тим, що кобальт і молібден знаходяться на різних гілках «вулканоподібної» залежності швидкості РВВ від ентальпії зв'язку М-Н.

Safizadeh F. та ін.⁹ осаджували покриття Fe-Mo і Fe-Mo-P з електроліту, що містить FeSO₄·7H₂O, Na₂MoO₄·2H₂O, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O та NaH₂PO₂·H₂O відповідно. Електроліз здійснюють протягом шести годин при температурі 30 °С і густині струму 20 мА/см². Запропонованим способом осаджені покриття Fe-Mo з вмістом молібдену 47 % і Fe-Mo-P з вмістом 21 – 30 % молібдену та 9 – 16 %. Автори відзначають формування рентгеноаморфної структури і більшу шорсткість фосфоровмісних покриттів, а також покращення каталітичних властивостей на 16,5 % порівняно з бінарним Fe-Mo в реакції електролітичного виділення водню в модельному середовищі для виробництва хлорату: 300 г/л NaCl, 4 г/л K₂Cr₂O₇, при 80 °С, рН 6,4 і магнітному перемішуванні 80 об/хв. Перенапряга виділення водню на електроді

⁷ Голянин К. Е., Кузнецов В. В., Ляхов Б. Ф. Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве материала катода при электрохимическом выделении водорода. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т. XXI. № 4. С. 18–23.

⁸ Kuznetsov V. V., Pshenichkina T. V. Kinetics of Cathodic Reactions in the Electrodeposition of Cobalt–Molybdenum Alloy. *Elektrokhimiya*. 2010. Vol. 46, No. 4. Pp. 423–432.

⁹ Safizadeh F., Sorour N., Ghali E., Houlachi G. Study of the hydrogen evolution reaction on Fe-Mo-P coatings as cathodes for chlorate production. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, Iss. 8. P. 5455–5463.

Fe₅₄Mo₃₀P₁₆ порівняно з електродом з маловуглецевої сталі, за представленими даними, зменшується на 30 %.

Науковою групою під керівництвом Сахненко М. Д.¹⁰ запропоновано одержувати покриття Co-W з цитрат-хлоридних електролітів на основі заліза (III) уніполярним імпульсним струмом. Доведено, що при однаковому складі осадів застосування нестационарного електролізу дозволяє підвищити мікротвердість покриттів в середньому на 15 % порівняно зі стаціонарним. Поряд з підвищеною мікротвердістю (400 – 700 Н_v), відзначається над-адитивне підвищення каталітичної активності одержаних покриттів, порівняно зі сплавотвірними металами, в модельних реакціях виділення електролітичного водню та каталітичного окиснення бензолу¹¹. Максимальний каталітичний ефект, за представленими даними, досягається при вмісті вольфраму в сплавах 25–35 мас. %. Автори звертають увагу на те, що в зазначеному діапазоні вмісту тугоплавкого компонента в покритті Co-W реєструються не тільки максимальні значення густини струму обміну водню, а й найнижча температура запалювання T_3 в реакції безполум'яного окиснення бензолу^{12, 13}.

Колективом¹⁴ одержані покриття Co-W з цитратно-пірофосфатний електроліт з вмістом CoSO₄ – 0,1; Na₂WO₄ – 0,2; Na₃Cit – 0,2; K₄P₂O₇ – 0,2; Na₂SO₄ – 0,5 моль/л та досліджено вплив на склад і морфологію осадів наявність у розчинах вирівнювальних добавок – водорозчинної смоли неолону концентрацією 2 мл/дм³ і ОП-10. Одержані осадки містять 22 ат. % вольфраму незалежно від наявності або відсутності ПАР у розчині та в усьому досліджуваному інтервалі густини струму поляризації, але відрізняються морфологією поверхні та ефективністю процесу. Додавання неолону до електроліту дозволяє при $i = 5$ мА/см²

¹⁰ Пат. 38475 Україна, МПК7 С 25 D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт – вольфрам. Байрачна Т. М., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та власник патенту НТУ «ХП». u200804308; заявл. 07.04.2008; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16.

¹¹ Ведь М. В., Байрачна Т. М., Сахненко М. Д. та ін. Каталітична активність електролітичного сплаву Co-W в гетерогенних окисно-відновних реакціях. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 4. С. 186–190.

¹² Glushkova M., Bairachna T., Ved M., & Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In *MRS Proceedings: Cambridge University Press*. 2013. No. 1491. mrsf12-1491.

¹³ Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings. *Func. mater.* Kharkiv: Institute for Single Crystals, 2008. V. 15, № 4. P. 613–616.

¹⁴ Yarpontseva Y. S., Dikusar A. I., & Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2014. No. 50. P. 330.

осаджувати компактні блискучі покриття та підвищити вихід за струмом до 68 %, а ОП-10 сприяє утворенню сферолітів і розвиненню поверхні. Відзначається, що одержаним за запропонованим способом сплавам притаманна висока корозійна стійкість у хлоридних розчинах, яка співвідноситься зі стійкістю електролітичного хрому. Автори підкреслюють значне зниження перенапруги виділення водню в лужному середовищі на сплавах Co-W (на 360 мВ при $i = 30 \text{ mA/cm}^2$) порівняно з електролітичним кобальтом. Водночас звертається увага на небажаний вплив добавок в розчинах електроліту на електрокаталітичні властивості сформованих осадів, через вирівнювальну дію ПАР, яка сприяє покращенню механічних і антикорозійних властивостей, але зменшує істинну площу поверхні покриттів.

Для дослідження корозійних та каталітичних властивостей в роботі¹⁵ осаджено сплав Co-W з цитратно-дифосфатного електроліту, який в своєму складі в середньому містив 22 ат. % W. Вимірювання імпедансу в модельному розчині 3,5 % NaCl показали, що годографи імпедансу, отримані при стаціонарному потенціалі в корозійному середовищі, можуть бути описані схемою, яка включає омичний опір розчину, опір переносу заряду (корозії) і елемент сталого фази. Сплави Co-W мають високу корозійну стійкість у хлоридних розчинах, порівняно зі стійкістю електролітичного хрому. Крім того покриття демонструють електрокаталітичну активність в реакції виділення водню в лужному середовищі. І навіть трицихуваті покриття, які займають проміжне положення між покриттями дрібнокристалічної і сфероїдної морфології поверхні, мають низьку швидкість корозії і пасивуються в лужному розчині.

Перспективи використання електролітичних сплавів кобальту з молібденом і вольфрамом, одержаних з цитратно-пірофосфатних електролітів, в реакції електрохімічного виділення водню показані в роботі Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S.¹⁶

Аморфні покриття Co-Mo-C одержано електроосадженням у магнітному полі при орієнтації силових ліній паралельно до робочого електроду¹⁷. Наголошується, що вміст молібдену у покритвах

¹⁵ Японцева Ю. С., Дикусар А. И., Кублановский В. С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Co-W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита. *Электронная обработка материалов*. 2014. Т. 50, № 4. С. 49–55.

¹⁶ Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu.S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. No 5. P. 372–378.

¹⁷ Żabiński P., Mech K., Kowalik R. Co-Mo and Co-Mo-C Alloys Deposited in a magnetic Field of High Intensity and their Electrocatalytic Properties. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2012. Vol. 57. P. 27–133.

коливається від 27,6 ат. % до 34,2 ат. %, що забезпечує зменшення перенапруги виділення водню на означених матеріалах.

E. Vernickaite¹⁸ і P. Casciano¹⁹ зі співавторами відмічають більшу каталітичну активність осаджених гальванічних сплавів Ni-Mo, Co-Mo і Fe-Mo, порівняно з литими молібденом і платиною. Автори відмічають підвищення електрокаталітичної активності в ряду FeMo < NiMo < CoMo (ат. %) та звертають увагу на доцільність використання покриття Co-Mo з більшим коефіцієнтом шорсткості та високим вмістом молібдену як електродний матеріал в реакції виділення водню (РВВ) в лужному середовищі.

V. V. Kuznetsov і Yu. D. Gamburg²⁰, спираючись на власні дослідження, вважають систему Co-Mo більш перспективною для каталізу водню в кислому середовищі та показують, що в лужному середовищі високу каталітичну активність і стабільність в умовах електролізу виявляють покриття ReNi.

Умови осадження та вплив складу і морфології поверхні на каталітичні властивості покриттів Co-W, Fe-W і Ni-W висвітлено E. Vernickaite і N. Tsyntsaru²¹. Показано, що найкращі характеристики серед покриттів Co(Ni, Fe)-W виявляє система Ni-W.

Дослідження каталітичної активності покриттів CoRe і CoWRe довели, що використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величини густину струму обміну та зменшити перенапругу водню на 150–170 мВ, порівняно з кобальтом²². Yunhua Liu, Zhaoyu Jin²³ запропоновано нанодропи із гідроксидів CuO, інкапсульованих

¹⁸ Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H., Tsyntsaru, N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. Vol. 9, Issue 2. P. 85.

¹⁹ Casciano P. N.S., Benevides R. L., Santana R. A.C., Correia A. N., de Lima-Neto P. Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 723. P. 164–171.

²⁰ Kuznetsov V. V., Gamburg YuD., Zhulikov V. V., Krutskikh V. M., Filatova E. A., Trigub A. L., Belyakova O. A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 354.

²¹ Vernickaite E., Tsyntsaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 597–606.

²² Yarpontseva Y., Maltseva T., Kublanovsky V. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on core, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal. Physical chemistry*. 2020. Vol. 86, Issue 9. P. 28–38.

²³ Yunhua Liu, Zhaoyu Jin, Xianqing Tian, Xiaoqing Li, Qian Zhao, Dan Xiao Core-shell copper oxide nickel/nickel-iron hydroxides nanoarrays enabled efficient bifunctional electrode for overall water splitting. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 695–702.

гідроксидами Ni/NiFe, як біфункціональні каталізатори з підвищеною питомою поверхнею, для загального електролізу води. Kuleshov V. N., Dovbysh S. A.²⁴ показано можливість зниження перенапруги виділення водню на 310–340 мВ шляхом модифікації сталевोї сітки сплавом Ni-Mo та запропоновано методику виготовлення діафрагм різного складу на основі полісульфонової матриці з додаванням полівінілпіролідону як пороутворюючого агента та TiO₂ як гідрофільного наповнювача, використання яких, за даними²⁵, дозволяє знизити напругу на комірці на 20 – 60 мВ.

Lajevardi S. A. і T. Shahrabi T.²⁶ з хлоридного електроліту з додаванням C₁₂H₂₅NaO₄S (SDS) на мідну основу були осаджені каталітичні покриття NiTiO₂. В роботі²⁷ автори відмічають підвищення мікротвердості композитних покриттів порівняно з індивідуальними металами, що пов'язують з рівномірним розподіленням частинок титан діоксиду в матриці нікелю, яке стримує зростання зерен нікелю і тим самим сприяє зменшенню пластичної деформації матриці через подрібнення зерна та диспергування.

Варто відзначити дослідження електролітичних композитних матеріалів Co-Mo-TiO₂ під керівництвом проф. J. Podlaha²⁸. Авторами встановлено максимальне значення густини струму обміну для сплаву кобальт і молібден з вмістом молібдену 40 мас. % і п'ятикратне збільшення значень густини струму обміну виділення водню при введенні частинок титан діоксиду²⁹. За представленими даними для композиційних Co-Mo-TiO₂ покриттів значення коефіцієнту *b* знаходяться в інтервалі 72–75 мВ/дек, що вказує на те, що жодна стадія не є

²⁴ Kuleshov V. N., Dovbysh S. A., et al. High-performance composite cathodes for alkaline electrolysis of water. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, Issue 3. P. 389–392.

²⁵ Kuleshov N. V., Kuleshov V. N., Dovbysh S. A., et al. Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte. *Russ. J. of Appl. Chem.* 2016. Vol. 89, No. 4. P. 618–621.

²⁶ Lajevardi S. A., T. Shahrabi T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. P. 6775–6781.

²⁷ Thiemig D., Lange R., Bund A. Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 7362–7371.

²⁸ Cheng Wang, Hubert K. Bilan, and Elizabeth J. Podlaha Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166, No. 10. P. F661-F669.

²⁹ Wang, C.; Podlaha, E. J., Communication-Electrodeposited Co-Mo-P-TiO₂ Composites Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. Vol.167.

визначальною, а додавання частинок TiO_2 безперечно збільшує активність покриттів у РВВ. Отримані авторами дані цілком узгоджуються з даними інших джерел^{30, 31}.

В роботі³² Yujia Zhang, Hubert K. Bilan, Elizabeth Podlaha проводять порівняльний аналіз каталітичної активності покриттів нікель-вольфрам без додавання до складу частинок титан діоксиду та з їх включенням в металеву матрицю сплаву. Автори звертають увагу на те, що густина струму обміну композитів Ni-W-TiO_2 залишається майже незмінною порівняно зі сплавом без частинок при відносно низькому відношенні W/Ni (вага/вага) і збільшується в міру збільшення вмісту вольфраму в осаді. Тафелівські нахили покриттів Ni-W в цьому дослідженні становлять від -106 до -147 мВ/дек, аналогічно тим, про які повідомляють інші автори для лужного електролізу води³³. Автори відмічають зменшення нахилів Тафеля в діапазоні від -96 до -117 мВ/дек при наявності в композиції частинок TiO_2 ^{34,35}. Нахил Тафеля не залежить від зміни площі поверхні, а, отже, відображає внутрішнє покращення поведінки матеріалу, що викликає електрокаталітичний ефект.

2. Осадження композитних покриттів $\text{Co-W(WO}_2\text{)-TiO}_2$

Композитні покриття $\text{Co-W(WO}_2\text{)-TiO}_2$ осаджували з базового цитратного електроліту нанесення сплавів кобальт-вольфрам з вмістом, моль/дм³: кобальт сульфату 0,2; натрій вольфрамату 0,06; натрій цитрату 0,4; натрій сульфату 0,15 та борної кислоти 0,1; до складу якого вводили порошок титан діоксиду у вигляді суміші кристалічних фаз анатазу і рутилу варійованої кількості $c(\text{TiO}_2) = 5,0 \div 20,0$ г/дм³; рН 7,7–7,8. Базовий склад електролітів було обрано на підставі

³⁰ Roger, I., Shipman, M. A. & Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* 2017. Vol. 1. P. 1003.

³¹ McCrory C. C., Jung S., Ferrer I. M., Chatman S. M., Peters J. C., and Jaramillo T. F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, No. 13. P. 4347.

³² Zhang Y., Bilan H. K., Podlaha E. Enhancing the hydrogen evolution reaction with Ni-W-TiO_2 composites. *Electrom.* 2018.

³³ Popczyk M. The influence of molybdenum and silicon on activity of Ni + W composite coatings in the hydrogen evolution reaction. *Surf. Interface Anal.* 2008. Vol. 40. P. 246–249.

³⁴ Tasić G. S., Lačnjevac U., Tasić M. M., Kaninski M. M., Nikolić V. M., Žugić D. L., Jović V. D. Influence of electrodeposition parameters of NiW on Niathode for alkaline water electrolyser. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2013. Vol. 38. P. 4291–4291.

³⁵ Metikoš-Huković M., Grubač Z., Radić N., Tonejc A. Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *J. Mol. Catal. AChem.* 2006. Vol. 249. P. 172–180.

попередніх досліджень кінетики процесу співвідновлення металів підгрупи заліза з тугоплавкими елементами (молібдену і вольфраму) з урахуванням взаємного впливу термодинамічних і кристалохімічних характеристик сплавотвірних елементів та кінетичних параметрів електродних реакцій³⁶. Покриття осаджували на підкладки з маловуглецевої сталі марки 08КП в гальваностатичному режимі електролізу при варіюванні густини катодного струму $i = 1,5 \div 4,0$ А/дм².

Для запобігання осідання частинок TiO₂ та зберігання стану суспензії робочого розчину осадження проводили двома способами: 1) електроліт перемішували при 200 об/хв протягом 3 годин, після чого осаджували покриття при швидкості перемішування робочого розчину 100 об/хв.; 2) електроліз проводили з використанням ультразвукового диспергатору з робочою частотою випромінювання 22 кГц.

Гідродинамічні умови досить неоднозначно впливають на склад покриттів, що осаджуються. З одного боку, перемішування дозволяє підтримувати робочий розчин в стані суспензії, що забезпечує рівномірний розподіл дисперсної фази в об'ємі електроліту та збільшення вмісту титан діоксиду в складі покриття; з іншого, спостерігається зменшення вмісту тугоплавкого компоненту. З огляду на механізм співосадження металів родини заліза з d⁴-елементами³⁷, така поведінка системи є цілком передбачуваною. Як було показано раніше³⁸, відновлення вольфраму відбувається за участю гетероядерних комплексів [CoWO₄HCit]²⁻, адсорбція яких на поверхні катоду ускладнюється при перемішуванні. Як наслідок, вміст вольфраму у покритті становить 3,5 – 4,0 ат. %, що втричі нижче за покриття, осаджені в режимі без перемішування.

Застосування ультразвукового диспергатору під час електролізу дозволяє наносити щільні матові покриття з вмістом вольфраму до 10 ат. % та масою до 6 мг/см² при густині струму 3 А/дм².

³⁶ Yermolenko I.Yu., Ved' M. V., Sakhnenko N. D. The kinetics peculiarities and the electrolysis regime effect on the morphology and phase composition of Fe-Co-W(Mo) coatings / Chapter 28: In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2018. Springer Proceedings in Physics. Vol. 221. Springer, Cham, Switzerland AG 2019. P. 403–423.

³⁷ Tur Yu.I., Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Yermolenko I.Yu. Electrochemical systems Fe-Co-Mo(MoOx): alloys and composites: monograph. Kharkiv : FOP Brovin O. V., 2021. 160 p.

³⁸ Єрмоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Каракуркчі Г. В. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості: монографія. Харьков: НТУ «ХПІ», 2019. 248 с.

Максимальна маса осаджених покриттів спостерігається при густині струму 1,5–2,0 А/дм² і становить 6–7 мг/см². Підвищення густини струму до 4 А/дм² викликає суттєве зниження ефективності (маса нанесеного покриття знижується до 3 мг/см²). По-перше, підвищення густини струму викликає закономірний зсув потенціалів осадження в бік більш негативних значень, що зумовлює збільшення вкладу паралельної реакції виділення водню в загальний катодний процес. По-друге, при більш негативних потенціалах створюються умови для осадження більшої кількості тугоплавкого компоненту в сплав, що може свідчити про формування каталітичної активної поверхні, що також викликати інтенсифікацію реакції виділення водню.

Підвищення температури з 25 °С до 50 °С прогнозовано сприяє пришвидшенню катодного процесу.

Морфологія поверхні покриттів Co-W-TiO₂ є дрібнозернистою і характеризується рівномірним розподілом елементів по поверхні. Проте, на виступах поверхні можна виділити ділянки з чітко вираженими сферодіними утвореннями (рис. 1), де вміст вольфраму більший за інші ділянки, що пов'язане з реалізацією більшої густини струму на виступах, ніж в упадинах. Слід відзначити високий вміст кисню як в упадинах, так і на виступах, що свідчить про включення в металеву матрицю сплаву, окрім частинок титан діоксиду, оксидів вольфраму і формування композитних покриттів складу Co-W(WO_x)-TiO₂.

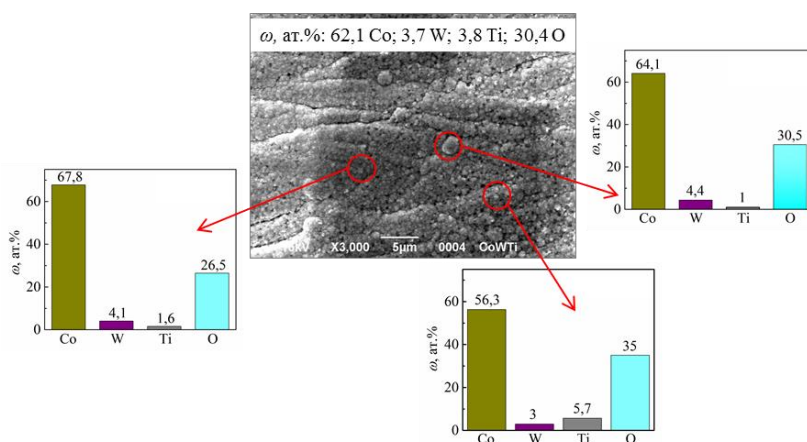


Рис. 1. Морфологія поверхні та склад покриття Co-W-TiO₂, осадженого на сталеву підкладку при $i = 3,5$ А/дм²; $T = 45$ °С; вміст TiO₂ в електроліті 5 г/дм³; швидкість перемішування електроліту 100 об/хв; час осадження 20 хв

При осадженні тонкоплівкових гальванічних покриттів топографія і шорсткість поверхні є, з одного боку, відбитком ступеня шорсткості поверхні матеріалу основи, а з іншого, результатом перебігу зародкоутворення на чужорідній підкладці та зростання кристалів при формуванні сплаву³⁹, отже становить додаткове інформаційне джерело щодо ступеня розвинення поверхні покриття, що осаджується.

Враховуючі той факт, що електрокаталітичні властивості покриттів – це структурно залежна величина, дослідження поверхні осаджених покриттів методом контактної силової мікроскопії дозволяє провести аналіз поверхні як в цілому, так і її окремих ділянок та визначити особливості рельєфу, а, отже, разом з іншими дослідженнями, прогнозувати властивості одержаних матеріалів.

Для матеріалу підкладки (сталь 08КП) характерна рівномірна, але неупорядкована структура поверхні. Шорсткість поверхні для областей сканування 48×48 мкм і 10×10 мкм становить $R_a = 0,033$ мкм, $R_q = 0,043$ мкм та $R_a = 0,007$ мкм, $R_q = 0,010$ мкм відповідно⁴⁰.

На рис. 2 – 4 представлені результати АСМ досліджень поверхні зразків з покриттям Co-W(WO_x)-TiO₂ складу, ат. %: 89,1 Co, 5,4 W і 5,5 Ti (у перерахунку на метал), осаджених з електроліту, що містить 5 г/дм³ титан діоксиду, при густині струму 3,5 А/дм², температурі 323 К і швидкості перемішування електроліту 100 об/хв.

Аналіз поверхні досліджуваних зразків в межах області сканування 48×48 мкм свідчить про формування дрібнозернистої, більш упорядкованої і рівномірної структури, порівняно з матеріалом основи. Проте, на поверхні спостерігаються ділянки різної морфології: основний шар поверхні дрібнозернистої структури та розташовані на певних ділянках конусоподібні агломерати з діаметром основи до 5 мкм, подібні до структури металевого кобальту (перетин профілю між маркерами 1 і 2 на рис. 2, а, б). Також на поверхні покриття візуалізуються окремо розташовані виступи, які істотно відрізняються висотою від основної поверхні. Розподіл висот і кутів нахилу нормалі до поверхні свідчить про невелику різницю висот з плавним переходом між ними. Шорсткість поверхні для області сканування 48×48 мкм становить $R_a = 0,3$ мкм і $R_q = 0,3$, що свідчить про суттєве розвинення

³⁹ Yermolenko I.Yu., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 352.

⁴⁰ Yermolenko I. Y., Karakurkchi H. V., Ved M. V., Sakhnenko N. D. The Investigation of Morphology, Topography, and Surface Fractality of Heterooxide Composite Coatings. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics. 2021. Vol. 263. P.459–479.

поверхні. Характер гістограми кутів орієнтації нормалі до поверхні ($90^\circ \rightarrow 270^\circ$) вказує на анізотропію властивостей одержаного матеріалу.

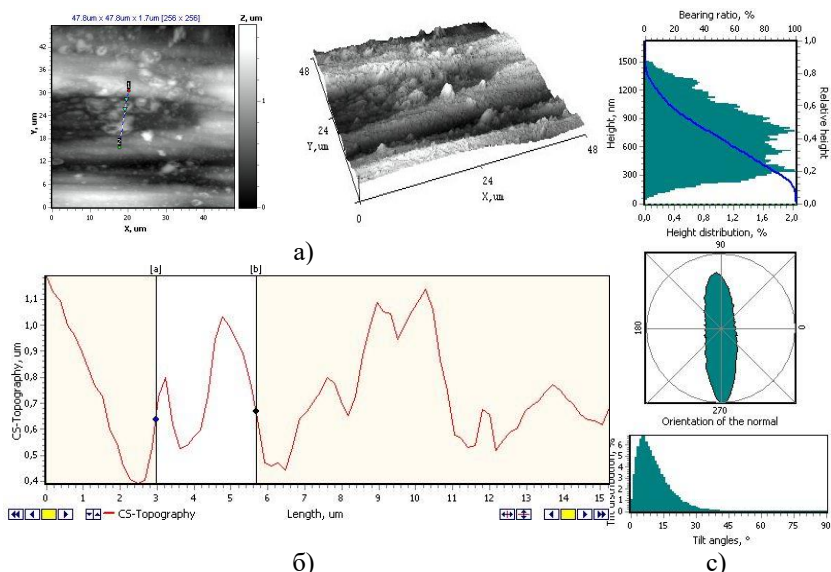


Рис. 2. 2D-, 3D-карта поверхні, профіль перетину між маркерами 1 і 2 і гістограма розподілу висот, кутів нахилу елементарних ділянок поверхні, та кутів орієнтації покриття Co-W-TiO_2 .
Площа сканування АСМ $48 \times 48 \mu\text{m}$

Аналіз ділянок нанорельєфу (площа сканування $10 \times 10 \mu\text{m}$ і $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$) (рис. 3, 4.) вказує на формування рівномірно розташованої на основному шарі поверхні субструктур сферіодної форми розміром від $0,2 \mu\text{m}$ до $1,0 \mu\text{m}$, що підтверджується характером гістограм кутів нахилу елементарних ділянок поверхні та кутів орієнтації покриття (рис. 2, с). Такий рельєф поверхні, очевидно, є віддзеркаленням, поперше, формування глобулярної структури через наявність в складі покриття тугоплавкого компоненту (вольфраму), по-друге, включенням сферіодних частинок титан діоксиду в металеву матрицю покриття. При переході до нанорельєфу спостерігається менша, ніж для макрорельєфу, різниця висот, яка становить близько $150 - 200 \text{ nm}$ і вказує про локальне вирівнювання рельєфу.

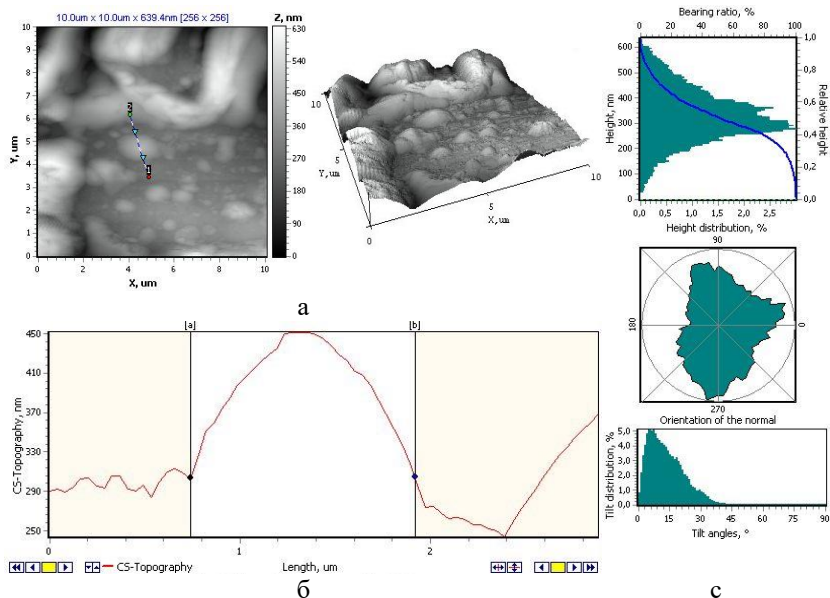


Рис. 3. 2D-, 3D-карта поверхні, профіль перетину між маркерами 1 і 2 і гістограма розподілу висот, кутів нахилу елементарних ділянок поверхні, та кутів орієнтації покриття Co-W-TiO₂. Площа сканування ACM 10 × 10 μm

Для площі сканування 10 × 10 μm і 2,5 × 2,5 μm показники шорсткості також є більшими за підкладку, але дещо знижуються ($R_a = 0,083 \mu\text{m}$, $R_q = 0,105 \mu\text{m}$ і $R_a = 0,045 \mu\text{m}$, $R_q = 0,052 \mu\text{m}$ відповідно) порівняно з великим полем сканування, що також свідчить про згладжування поверхні на окремих її ділянках.

Методом «периметр – площа» (slit island method) визначено фрактальну розмірність D (рис. 5).

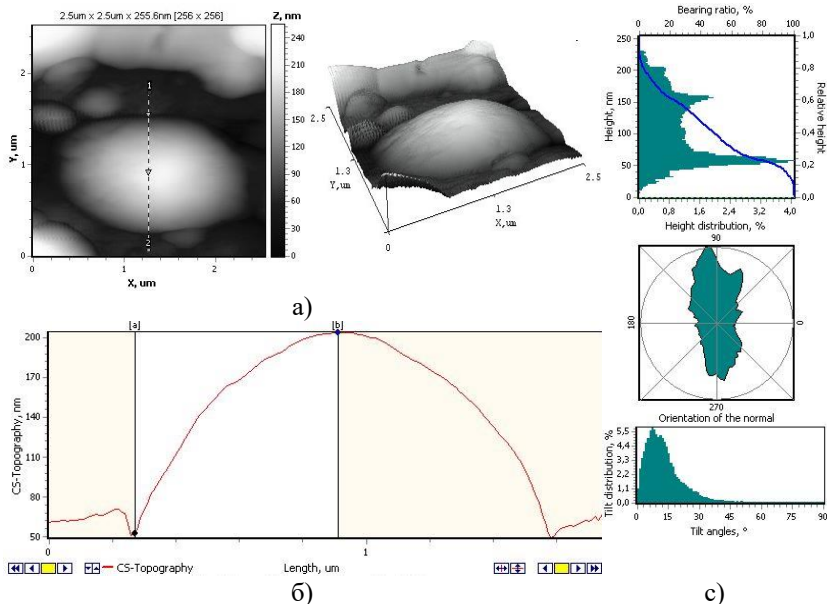


Рис. 4. 2D-, 3D-карта поверхні, профіль перетину між маркерами 1 і 2 і гістограма розподілу висот, кутів нахилу елементарних ділянок поверхні, та кутів орієнтації покриття Co-W-TiO_2 . Площа сканування АСМ $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$

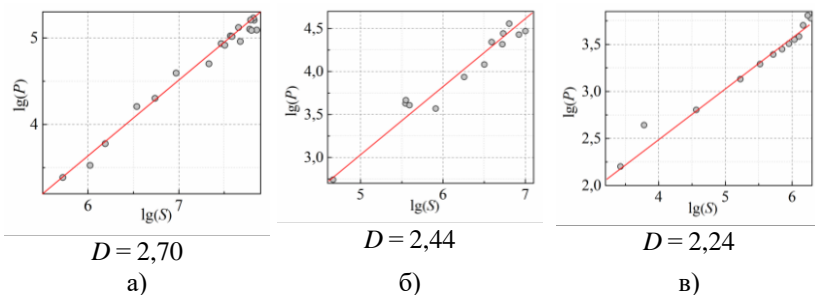


Рис. 5. Самоподібність покриття Co-W-TiO_2 для площі сканування $48 \times 48 \mu\text{m}$ (а), $10 \times 10 \mu\text{m}$ (б) і $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ (в)

Результати сканування на площі $48 \times 48 \mu\text{m}$ показують, що фрактальний розмір D для покриття Co-W-TiO_2 становить 2,70 (рис. 5, а), що відображає тривимірне зародкоутворення під час формування покриття. Фрактальна розмірність зменшується до 2,44 зі

зменшення площі сканування до $10 \times 10 \mu\text{m}$ (рис. 5, б), а в нанорозмірному рельєфі ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$) становить 2,24 (рис. 5, в). Наведені вище параметри свідчать про локальне вирівнювання поверхні при переході до нанорозмірного рельєфу.

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень з цитратних електролітів осаджені композитні покриття Co-W-TiO₂ з вмістом вольфраму до 5 ат. % і титану до 5,5 ат. % (у перерахунку на метал). Показано, що при густині струму 1,5 – 2,5 А/дм², температурі 45 – 50 °С і повільному перемішуванні робочого розчину (до 100 об/хв) створюються умови як для інкорпорації титан діоксиду в металеву матрицю покриття, так і вольфраму у вигляді оксидів змінної валентності.

Результати аналізу морфології і топографії поверхні осаджених композитів свідчать про її суттєве розвинення порівняно із матеріалом основи та дозволяють прогнозувати підвищення електрокаталітичних властивостей одержаних матеріалів.

АНОТАЦІЯ

Досліджено вплив режимів електролізу та умов осадження на склад і морфологію композиційних покриттів Co-W(WO_x)-TiO₂. Показано, що застосування що за густин струму 1,5–2,5 А/дм², температурі 45–50 °С і повільному перемішуванні робочого розчину (до 100 об/хв) створюються умови як для інкорпорації титан діоксиду в металеву матрицю покриття, так і вольфраму у вигляді оксидів змінної валентності. Застосування ультразвукового диспергатора дозволяє підвищити вміст вольфраму в покритті до 10 ат. % при збереженні вмісту дисперсної фази. Методом сканівної електронної та атомної силової мікроскопії встановлено вплив природи та вмісту вольфраму та титан діоксиду на морфологію та топографію покриттів.

Подяки

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проєкту ДР № 0121U111698.

Література

1. Kuznetsov V. V., Kalinkina A. A., Pshenichkina T. V., Balabaev V. V. Electrocatalytic properties of cobalt-molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction. Russ. J. *Electrochem.* 2008. Vol. 44, № 12. P. 1350–1358.
2. Chonglun Fan, D. L. Piron, Abderrahman Sleb, and P. Paradis. Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water

Electrolysis. *The Electrochemical Society J.* 1994. Vol. 141, Iss. 2. P. 382–387.

3. Kuznetsov V. V., Golyanin K. E., Pshenichkina T. V. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry.* 2012. Vol. 48, № 11. P. 1107–1112.

4. Голянин К. Е. Электрохимический синтез каталитических систем железо-молибден и изучение свойств полученного материала : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 02.00.01, 02.00.05. М., 2013. 17 с.

5. Кузнецов В. В. Электрохимическое получение молибденсодержащих материалов и их функциональные свойства : автореферат : ... докт. техн. наук. М. : 2012. 34 с.

6. Голянин К. Е., Кузнецов В. В., Пшеничкина Т. В. Электроосаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита. *Электрохимия.* 2012. Т.48. № 11. С. 1216–1221.

7. Голянин К. Е., Кузнецов В. В., Ляхов Б. Ф. Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве материала катода при электрохимическом выделении водорода. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2013. Т. XXI. № 4. С. 18–23.

8. Kuznetsov V. V., Pshenichkina T. V. Kinetics of Cathodic Reactions in the Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloy. *Elektrokhimiya.* 2010. Vol. 46, No. 4. pp. 423–432.

9. Safizadeh F., Sorour N., Ghali E., Houlachi G. Study of the hydrogen evolution reaction on Fe-Mo-P coatings as cathodes for chlorate production. *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2017. Vol. 42, Iss. 8. P. 5455–5463.

10. Пат. 38475 Україна, МПК7 С 25 D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт – вольфрам. Байрачна Т. М., Ведь М. В., Сахненко М. Д. ; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». u200804308; заявл. 07.04.2008; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16.

11. Ведь М. В., Байрачна Т. М., Сахненко М. Д. та ін. Каталітична активність електродітичного сплаву Co-W в гетерогенних окисно-відновних реакціях. *Вопросы химии и химической технологии.* 2008. № 4. С. 186–190.

12. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., & Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In *MRS Proceedings: Cambridge University Press.* 2013. No. 1491. mrsf12-1491.

13. Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings. *Func. mater. Kharkiv : Institute for Single Crystals,* 2008. V. 15, № 4. P. 613–616.

14. Yarpontseva Y. S., Dikusar A. I., & Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2014. No. 50. P. 330.

15. Японцева Ю. С., Дикусар А. И., Кублановский В. С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Co-W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита. *Электронная обработка материалов*. 2014. Т. 50, № 4. С. 49–55.
16. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu.S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. No 5. P. 372–378.
17. Żabiński P., Mech K., Kowalik R. Co-Mo and Co-Mo-C Alloys Deposited in a magnetic Field of High Intensity and their Electrocatalytic Properties. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2012. Vol. 57. P. 27–133.
18. Vernickaitė E., Bersirova O., Cesiulis H., Tsyntsar, N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. Vol. 9, Issue 2. P. 85.
19. Casciano P. N.S., Benevides R. L., Santana R. A.C., Correia A. N., de Lima-Neto P. Factorial design in the electrodeposition of Co–Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd*. 2017. Vol. 723. P. 164–171.
20. Kuznetsov V. V., Gamburg YuD., Zhulikov V. V., Krutskikh V. M., Filatova E. A., Trigub A. L., Belyakova O. A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 354.
21. Vernickaite E., Tsyntsar N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 597–606.
22. Yapontseva Y., Maltseva T., Kublanovsky V. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on core, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal. Physical chemistry*. 2020. Vol. 86, Issue 9. P. 28–38.
23. Yunhua Liu, Zhaoyu Jin, Xianqing Tian, Xiaoqing Li, Qian Zhao, Dan Xiao Core-shell copper oxide nickel/nickel–iron hydroxides nanoarrays enabled efficient bifunctional electrode for overall water splitting. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 318. P. 695–702.
24. Kuleshov V. N., Dovbysh S. A., et al. High-performance composite cathodes for alkaline electrolysis of water. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, Issue 3. P. 389–392.
25. Kuleshov N. V., Kuleshov V. N., Dovbysh S. A., et al. Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte. *Russ. J. of Appl. Chem*. 2016. Vol. 89, No. 4. P. 618–621.

26. Lajevardi S. A., T. Shahrabi T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. P. 6775–6781.

27. Thiemiğ D., Lange R., Bund A. Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 7362–7371.

28. Cheng Wang, Hubert K. Bilan, and Elizabeth J. Podlaha Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166, No. 10. P. F661–F669.

29. Wang, C.; Podlaha, E. J., Communication-Electrodeposited Co-Mo-P-TiO₂ Composites Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. Vol.167.

30. Roger, I., Shipman, M. A. & Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem*. 2017. Vol. 1. P. 003.

31. McCrory C. C., Jung S., Ferrer I. M., Chatman S. M., Peters J. C., and Jaramillo T. F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J. Am. Chem. Soc*. 2015. Vol. 137, No. 13. P. 4347.

32. Zhang Y., Bilan H. K., Podlaha E. Enhancing the hydrogen evolution reaction with Ni-W-TiO₂ composites. *Elecom*. 2018.

33. Popczyk M. The influence of molybdenum and silicon on activity of Ni + W composite coatings in the hydrogen evolution reaction. *Surf. Interface Anal*. 2008. Vol. 40. P. 246–249.

34. Tasić G. S., Lačnjevac U., Tasić M. M., Kaninski M. M., Nikolić V. M., Žugić D. L., Jović V. D. Influence of electrodeposition parameters of Ni₂W on Ni₂W for alkaline water electrolyser. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2013. Vol. 38. P. 4291–4291.

35. Metikoš-Huković M., Grubač Z., Radić N., Tonejc A. Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *J. Mol. Catal. AChem*. 2006. Vol. 249. P. 172–180.

36. Yermolenko I.Yu., Ved' M. V., Sakhnenko N. D. The kinetics peculiarities and the electrolysis regime effect on the morphology and phase composition of Fe–Co–W(Mo) coatings / Chapter 28: In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications*. NANO 2018. *Springer Proceedings in Physics*. Vol 221. Springer, Cham, Switzerland AG 2019. P. 403–423.

37. Tur Yu.I., Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Yermolenko I.Yu. Electrochemical systems Fe–Co–Mo(MoOx): alloys and composites : monograph. Kharkiv : FOP Brovin O. V., 2021. 160 p.

38. Ермоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Каракуркчі Г. В. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості : монографія. Харків : НТУ «ХПІ», 2019. 248 с.

39. Yermolenko I.Yu., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe–Co–W and Fe–Co–Mo. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 352.

40. Yermolenko I. Y., Karakurkchi H. V., Ved M. V., Sakhnenko N. D. The Investigation of Morphology, Topography, and Surface Fractality of Heterooxide Composite Coatings. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics*. 2021. Vol 263. P.459–479.

Information about the authors:

Yermolenko Iryna Yuriivna,

Doctor of Technical Sciences, Senior researcher,
Associate Professor at the Physical Chemistry Department
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Sarai Vasyi Volodymyrovych,

Graduate student at the Physical Chemistry Department,
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Karakurkchi Hanna Volodymyrivna,

Doctor of Technical Sciences, Senior researcher,
Head of the Scientific and Methodological Department,
National Defense University of Ukraine named
after Ivan Cherniakhovskyi
28, Povitroflotskyi ave., Kyiv, 03049, Ukraine

Kryvobok Natalia Anatoliivna,

Junior researcher at the Physical Chemistry Department
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine