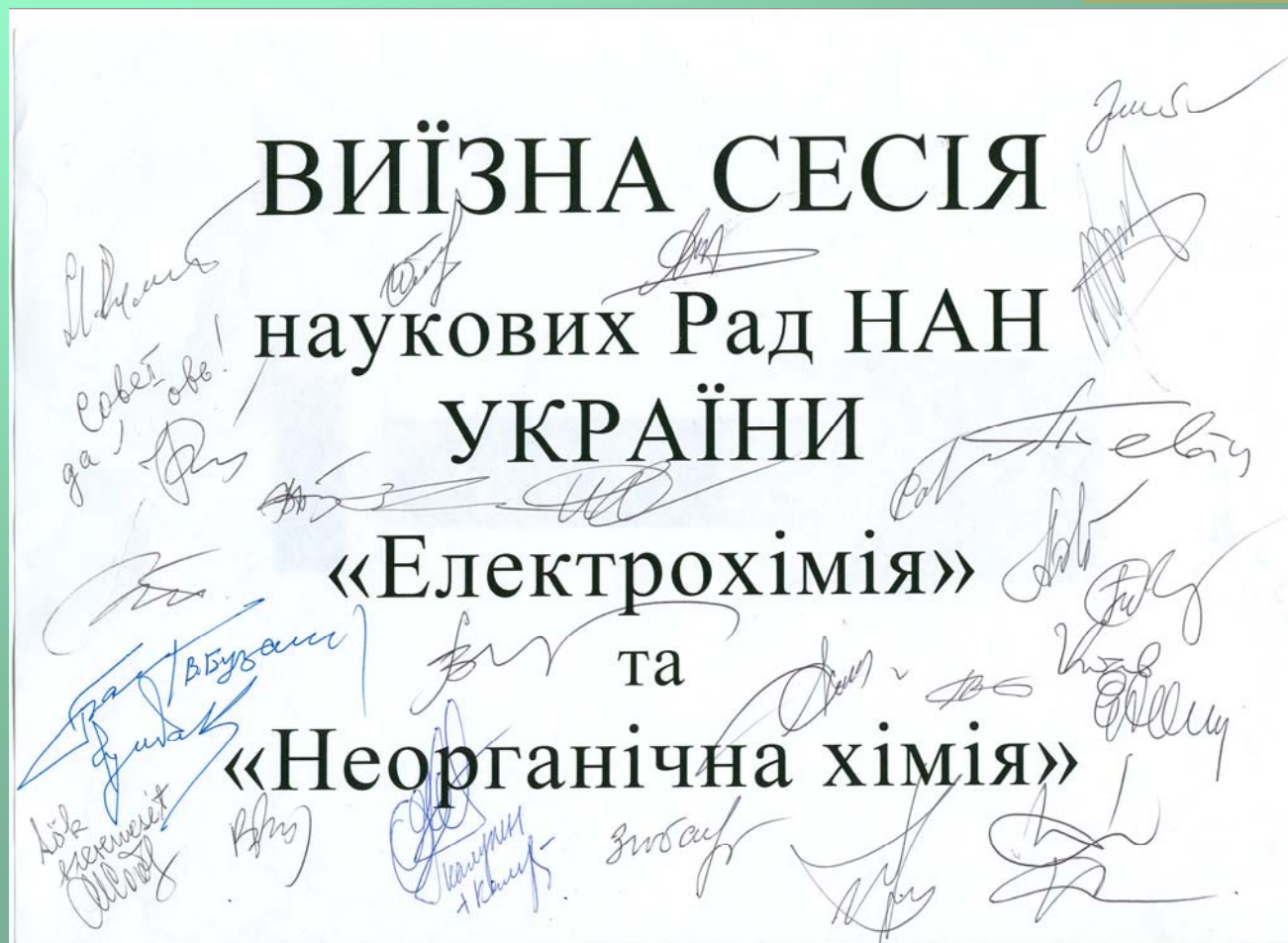


# Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми “Електрохімія”

м.Івано-Франківськ, 2013

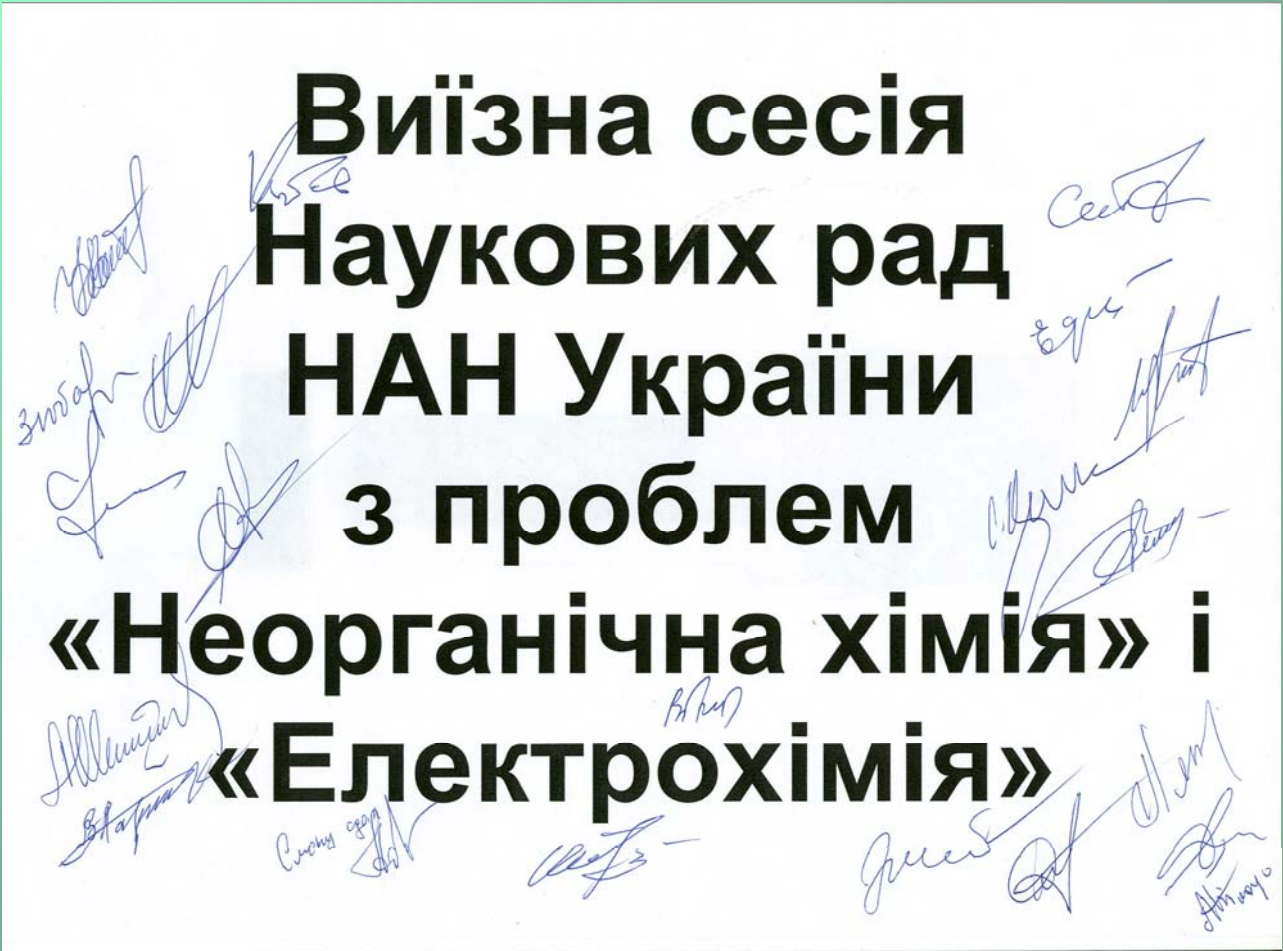


# Алушта - 2007 р.



Алушта - 2009 р.

**Виїзна сесія  
Наукових рад  
НАН України  
з проблем  
«Неорганічна хімія» і  
«Електрохімія»**



The central text is surrounded by approximately 20 handwritten signatures in blue ink, scattered around the main text block. Some signatures are more prominent than others.

# ВІД ГАЛЬВАНОХІМІЧНИХ ПЕЛЮШОК ДО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ДИЗАЙНУ

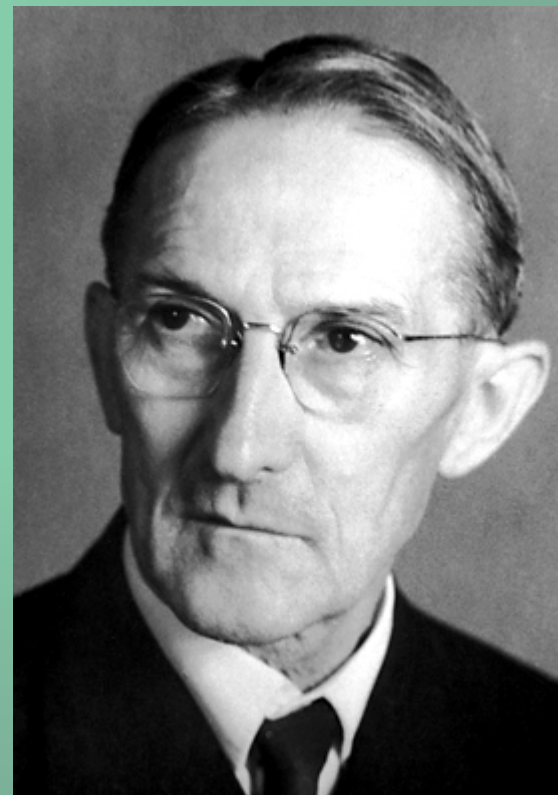
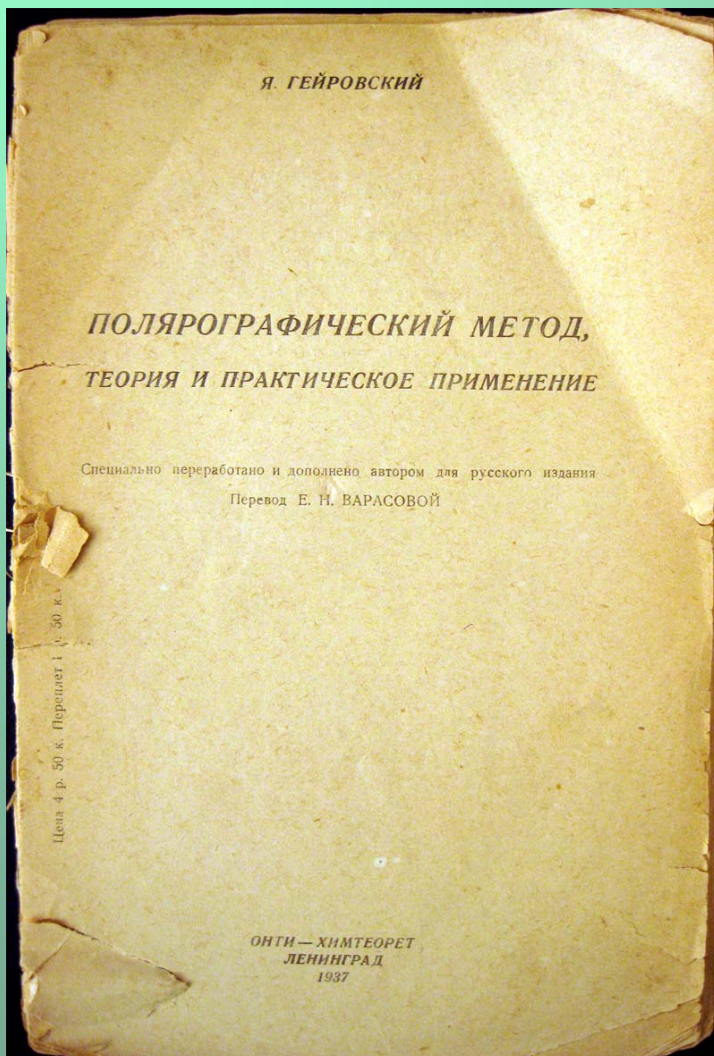
д.т.н. проф. Сахненко М. Д., д.т.н. проф. Ведь М. В.  
проф. Лунарська Е., к.т.н. Никифоров К., ІФХ ПАН,  
к.т.н. Байрачна Т., ПСУ, США



# Так планувалась доповідь

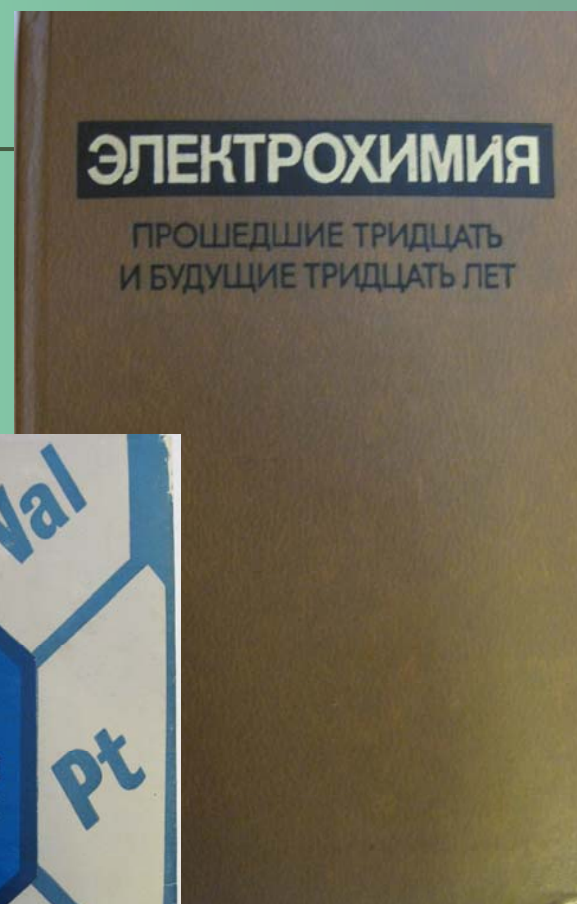
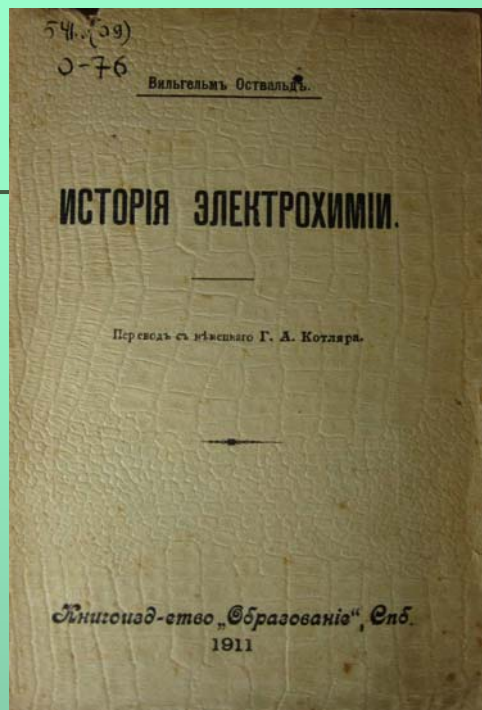


# “Електрохімічна кінетика вийшла з полярографічних пелюшок...”





# ВИТОКИ



	стр.
Глава первая. Введение . . . . .	3
Глава вторая. Доисторическая эпоха электрохимии . . . . .	23
Глава третья. Гальвани и Вольты . . . . .	43
Глава четвертая. Риттеръ и Дэви . . . . .	65
Глава пятая. Отъ Фарадея и Даніэля до Гитторфа и Кольрауша . . . . .	91
Глава шестая. Электродвижушія силы . . . . .	110
Глава седьмая. Начатки технической электрохимии. . . . .	148
Глава восьмая. Вантъ-Гоффъ и Арреніусъ . . . . .	165
Глава девятая. Ученіе о свободныхъ іонахъ. . . . .	187
Глава десятая. Современная электрохимическая промышленность . . . . .	216
Глава одиннадцатая. Электронъ . . . . .	232



# Історичний аспект: гальванохімія

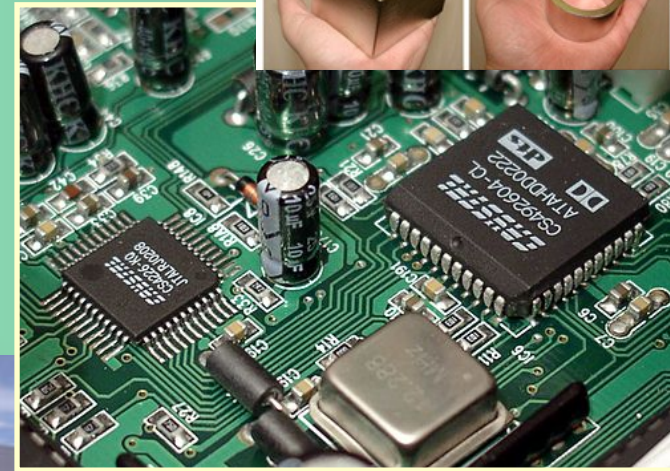
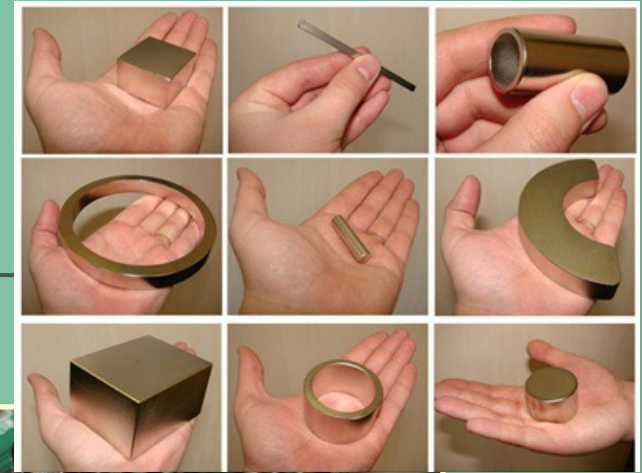
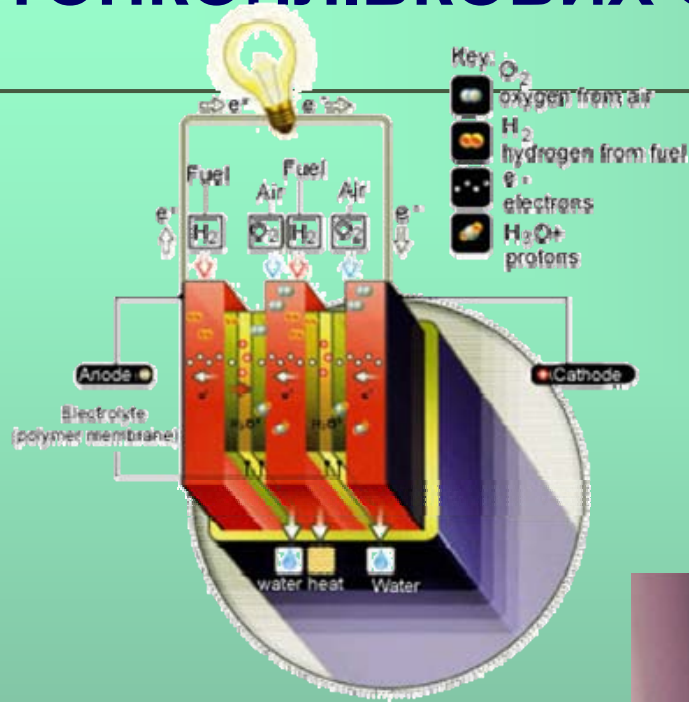




# НАСТУПНИЙ ЕТАП : КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ - РУЙНУВАННЯ ТА ТВОРЧІСТЬ



# ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ДИЗАЙН ТОНКОПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ





# ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ СПЛАВИ

## Функціональні властивості

Каталітичні

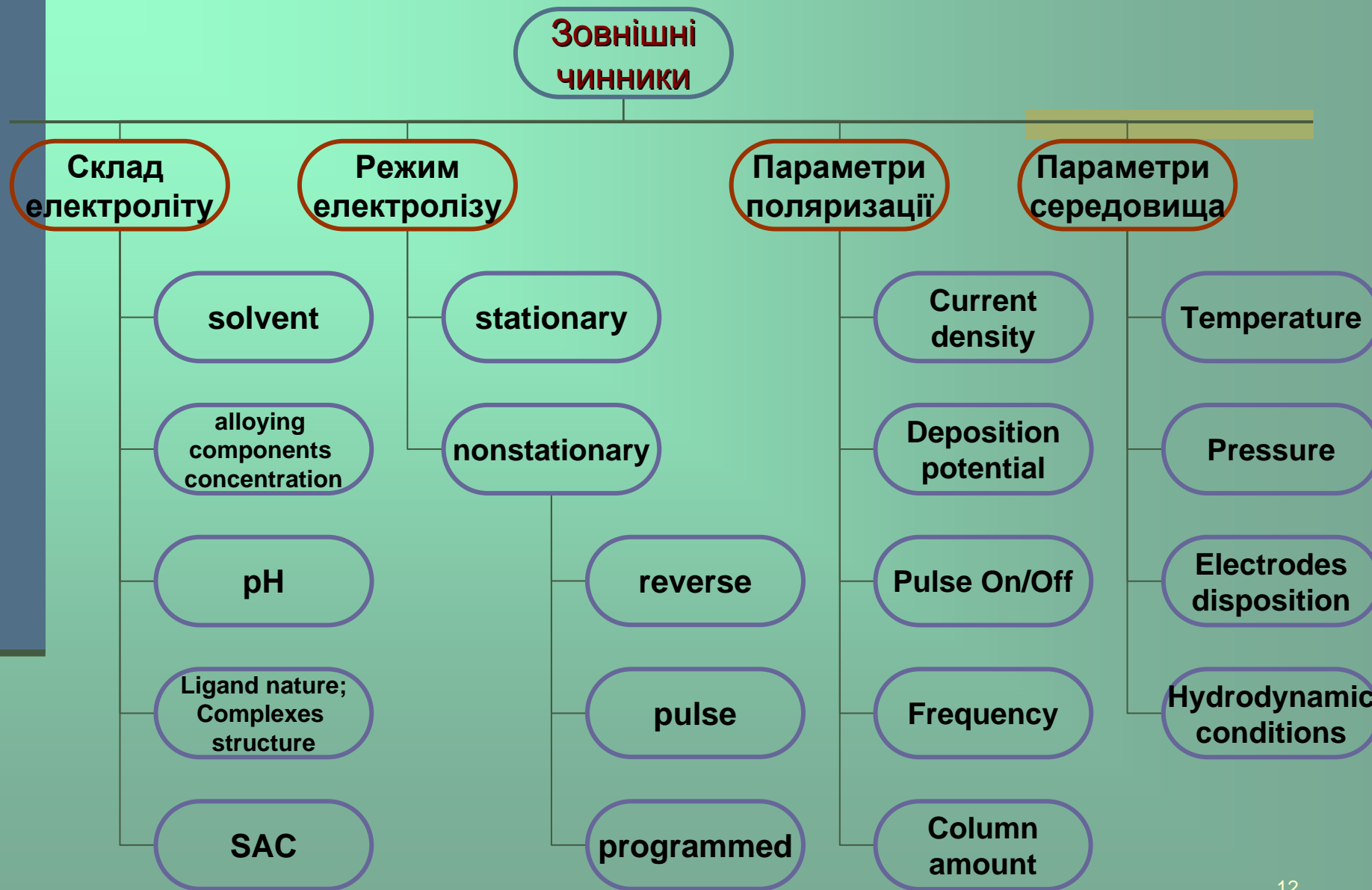
Корозійно стійкі

Фізико-механічні

Електро-фізичні



# Функціональні властивості сплавів





# Функціональні властивості сплавів

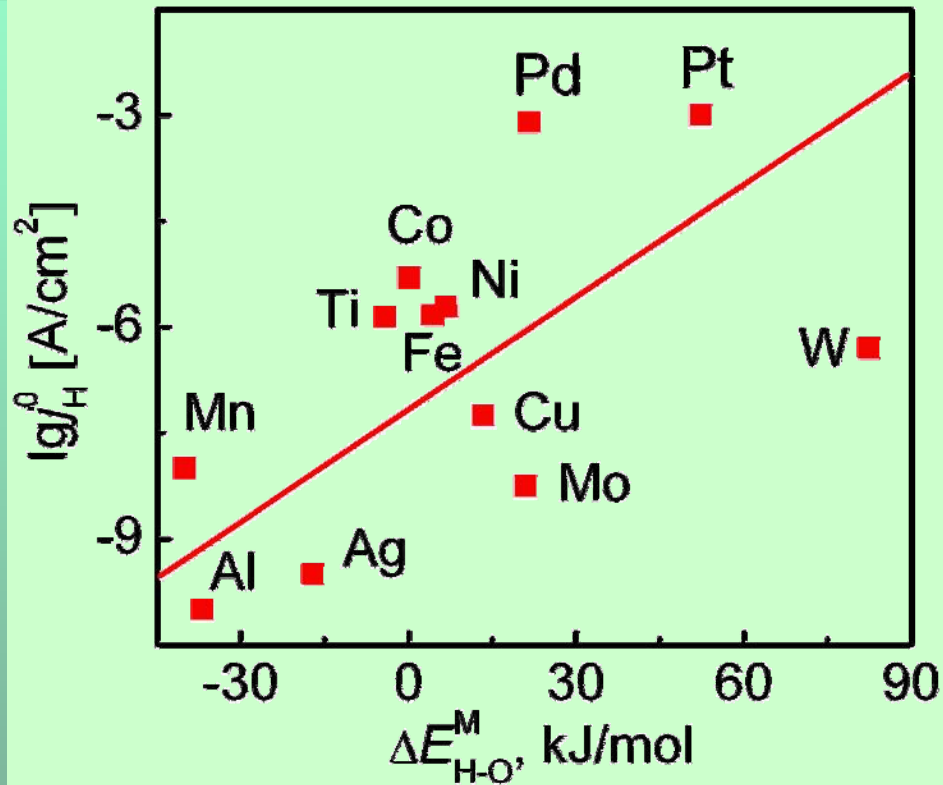




# ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ

- ВИБІР СПЛАВОТВІРНИХ КОМПОНЕНТІВ
- ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ
- ТЕСТУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

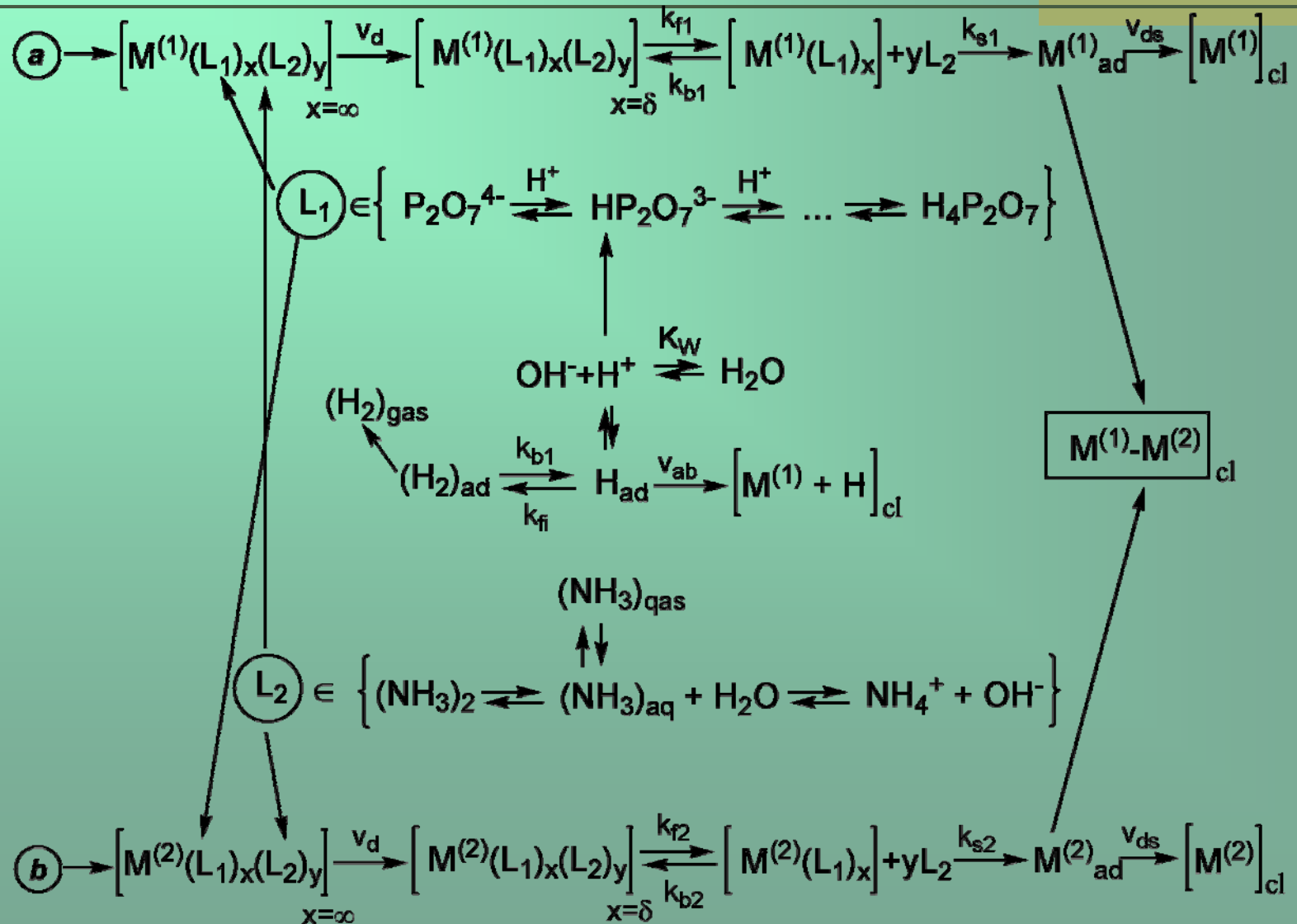
## ВИБІР СПЛАВОТВІРНИХ КОМПОНЕНТІВ



- Адитивні сплави  
Pd-Ni, Co-Fe
- Синергетичні сплави  
Co-W, Co-Ag,  
Ni-W, Ni-Cu

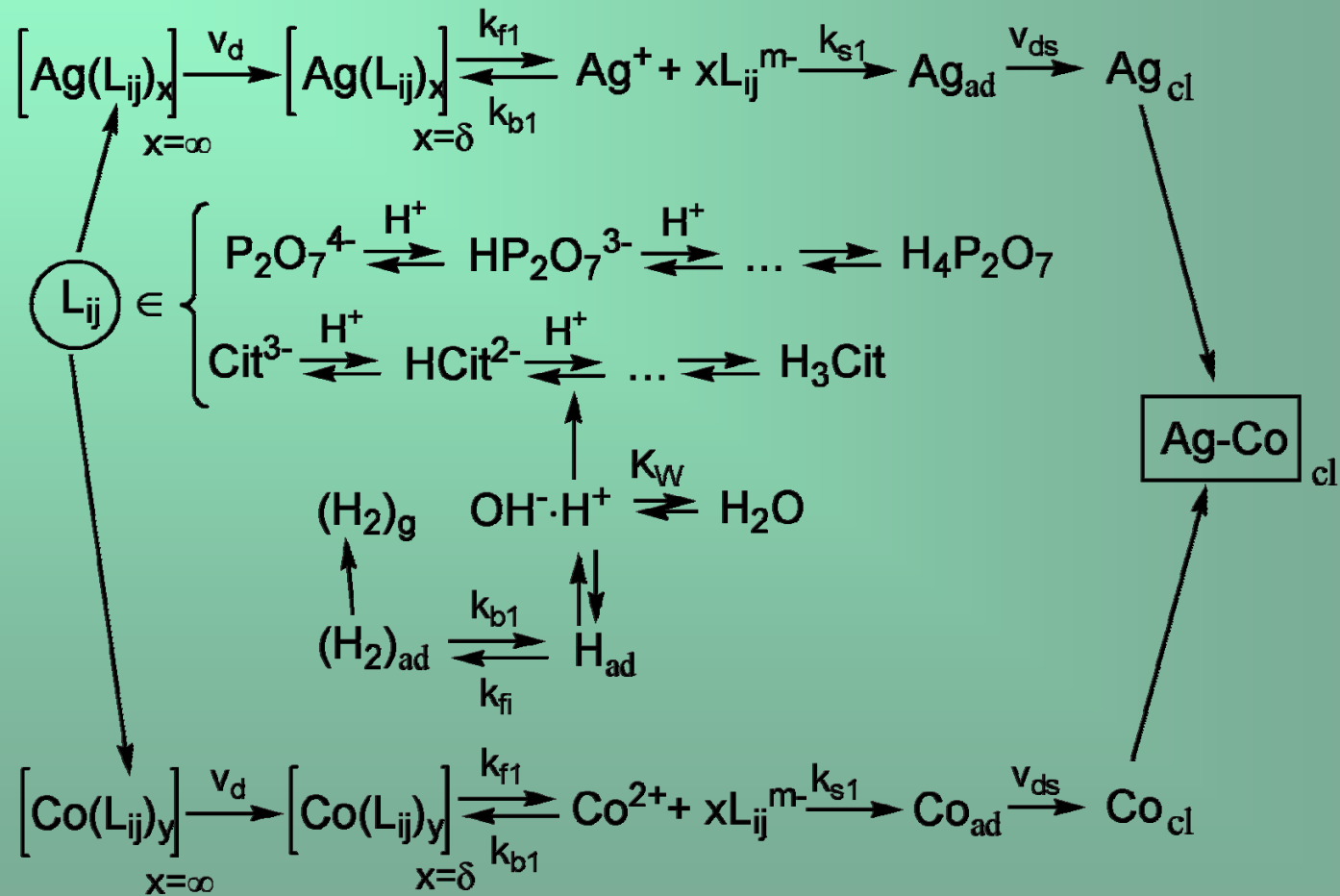
Густина струму обміну водню залежно від різниці енергій зв'язків “metal-H” та “metal-O”

# Загальна схема електрокристалізації сплавів Cu(Pd)-Ni

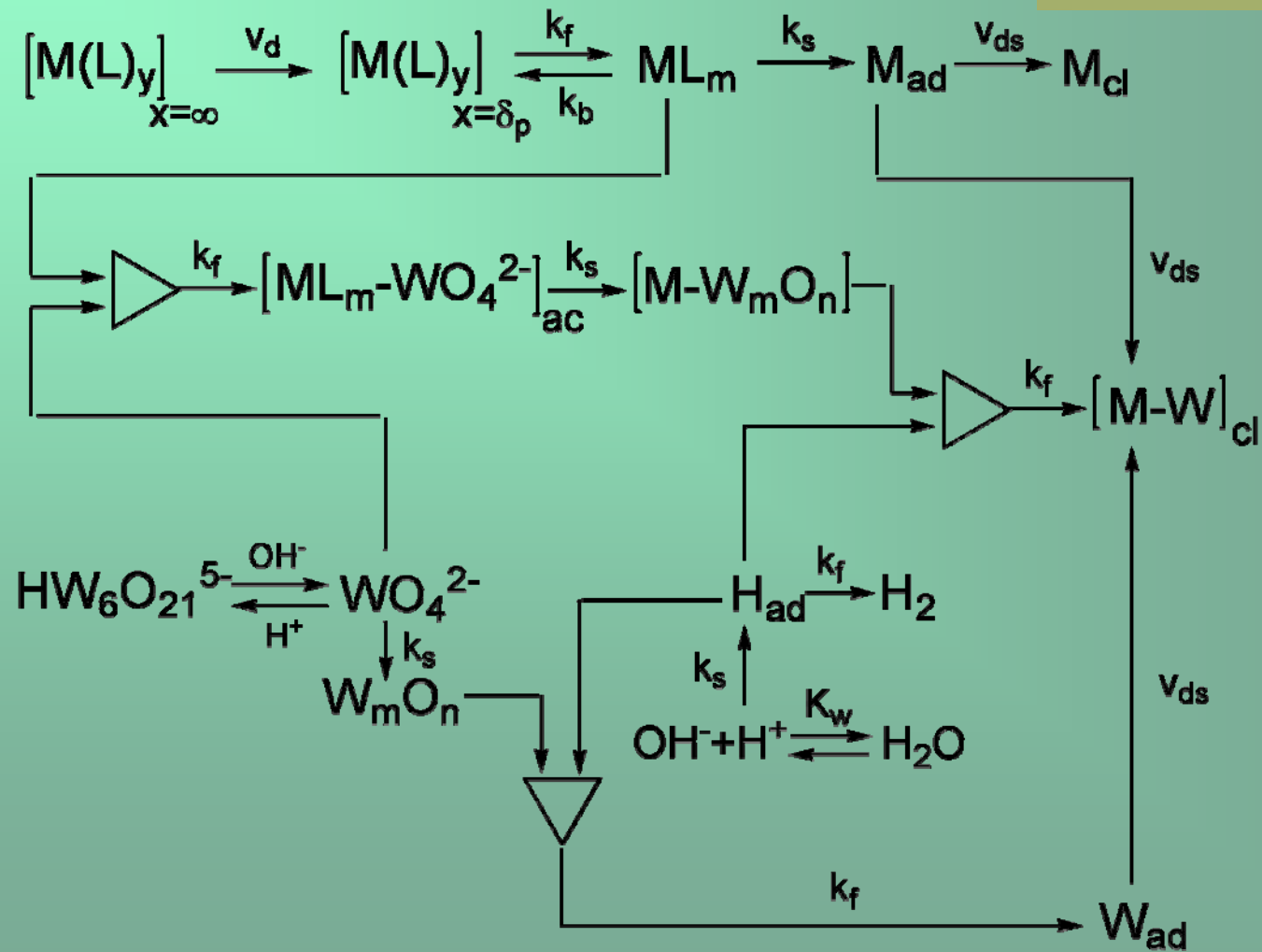




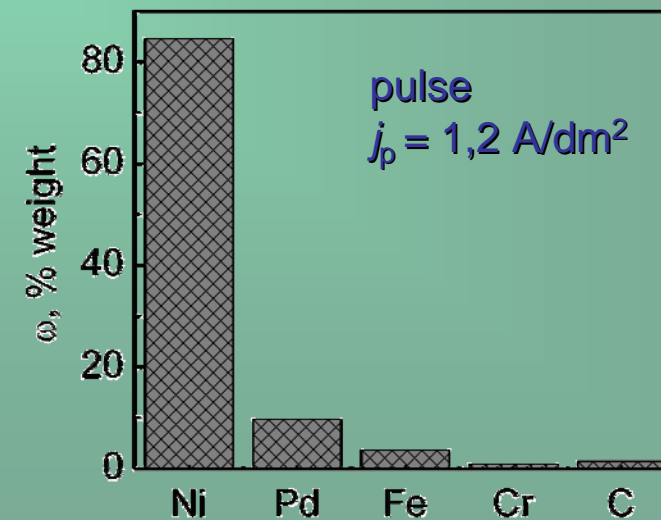
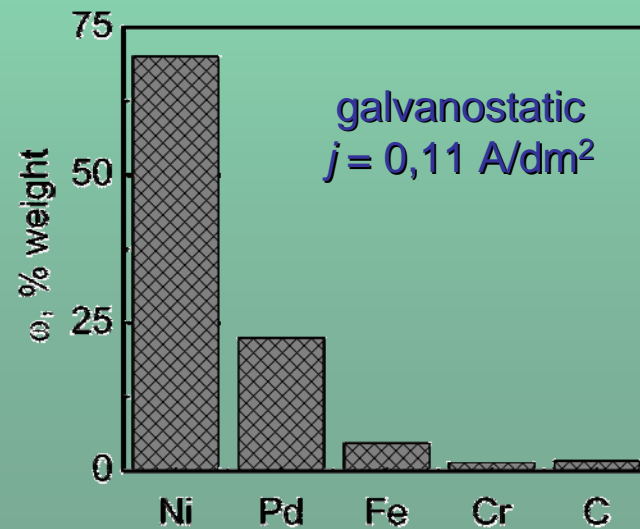
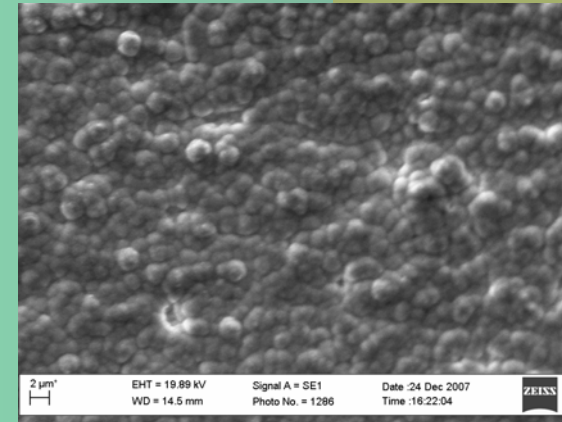
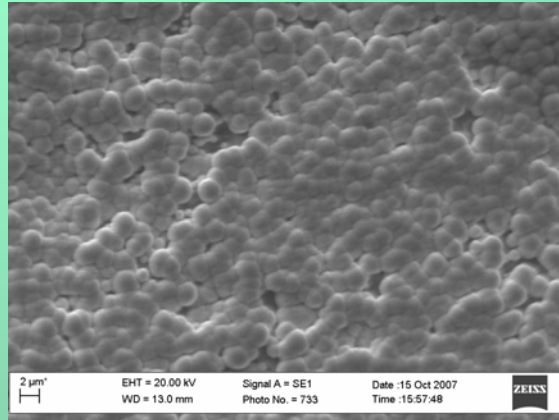
# Загальна схема кристалізації сплавів Co-Ag



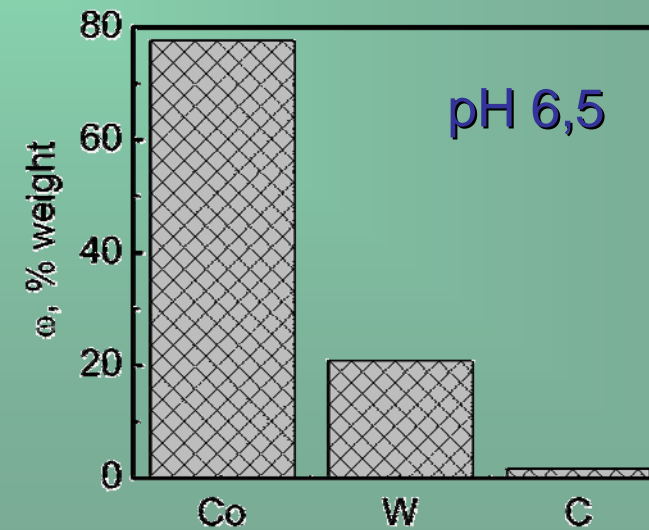
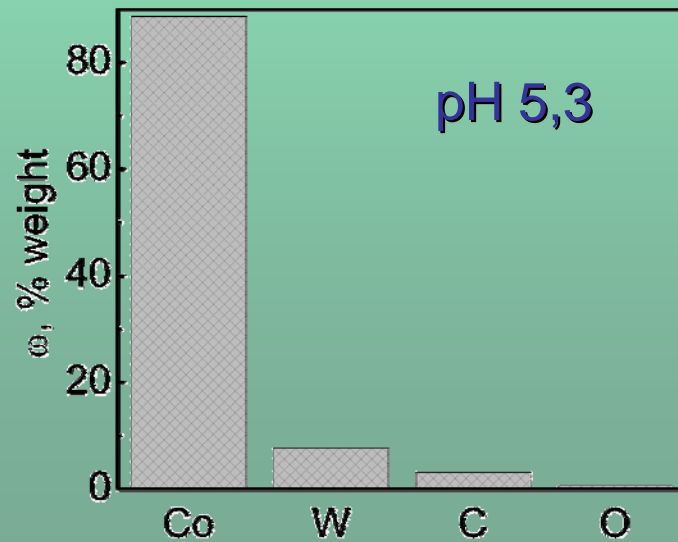
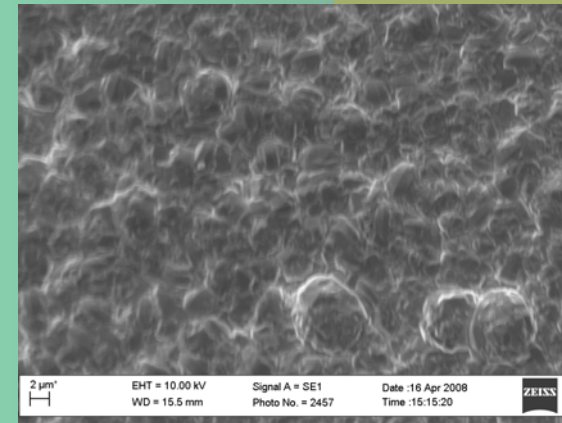
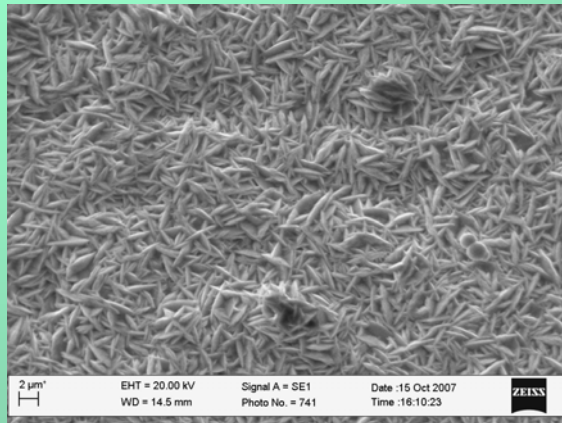
## Загальна схема кристалізації сплавів Co(Ni)-W



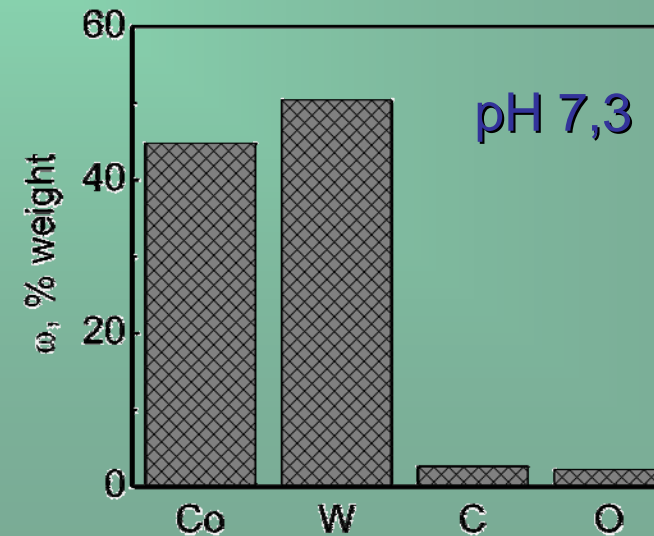
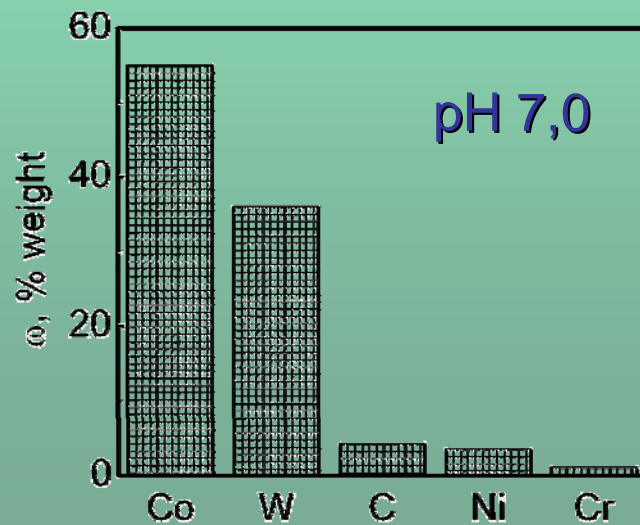
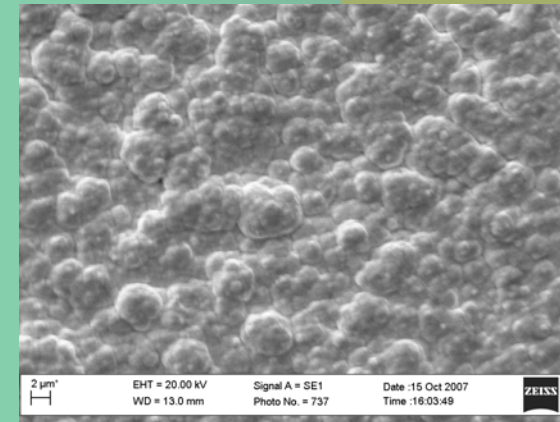
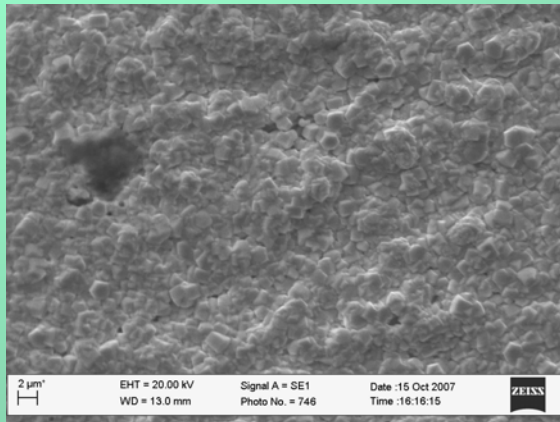
# Вплив режимів електролізу на склад і морфологію покриву Ni-Pd



# Вплив рН на склад і морфологію покриття Co-W

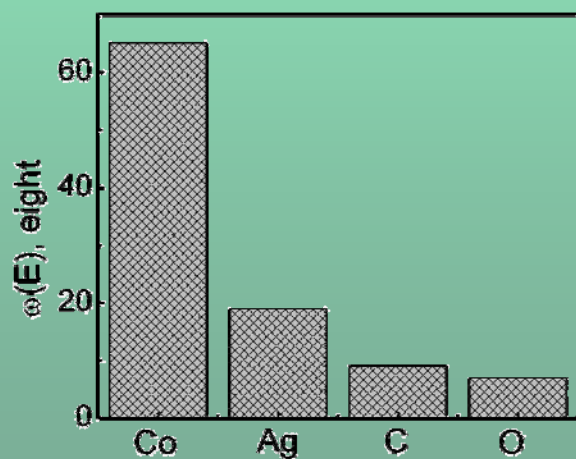
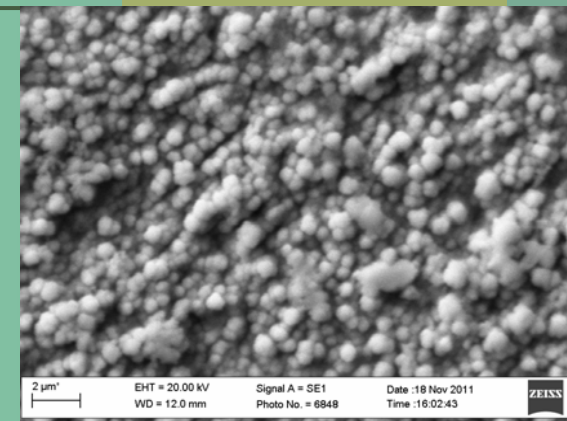
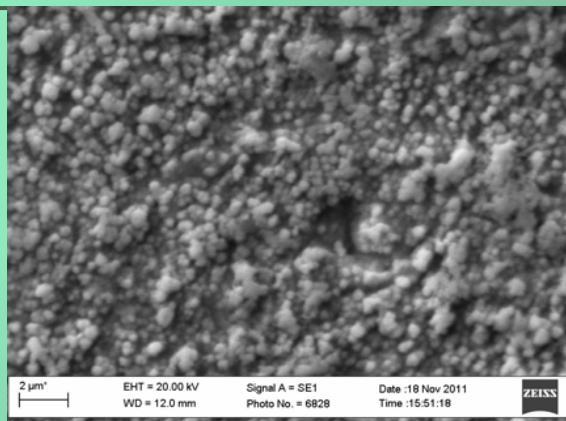
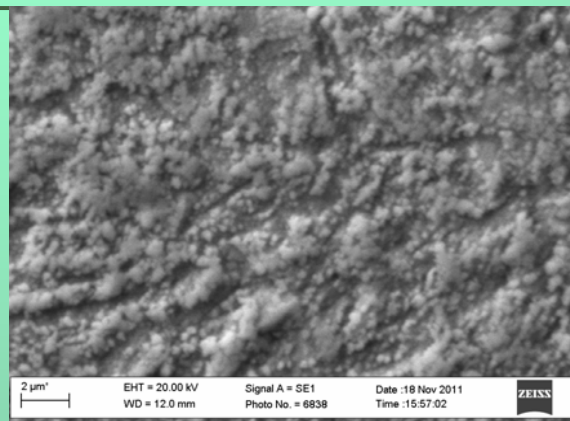


# Вплив рН на склад і морфологію покриття Co-W

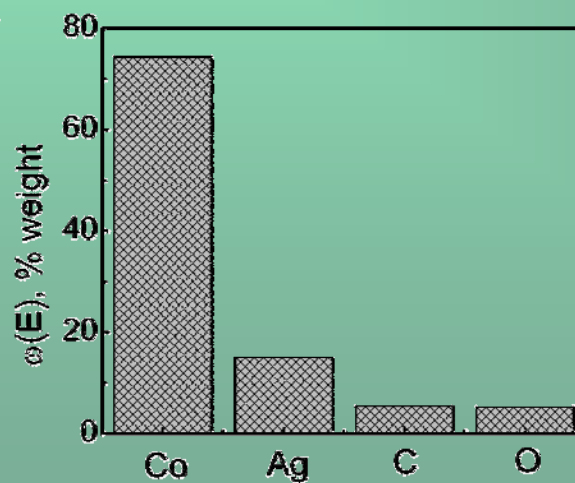




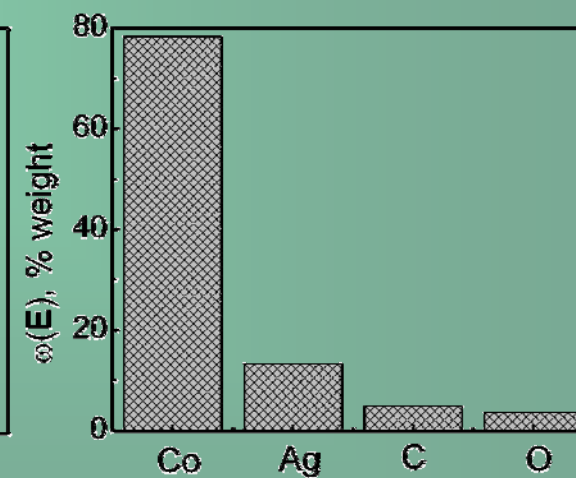
# Вплив густини струму на склад і морфологію покриття Co-Ag



$j = 0.5 \text{ A/dm}^2$



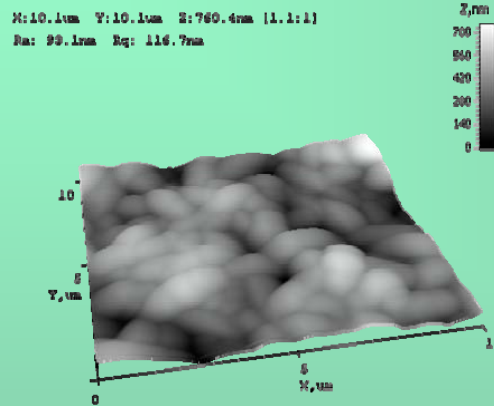
$j = 2.0 \text{ A/dm}^2$



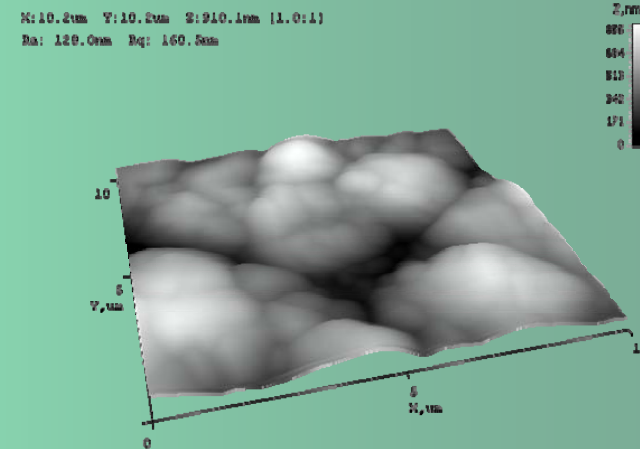
$j = 5.0 \text{ A/dm}^2$



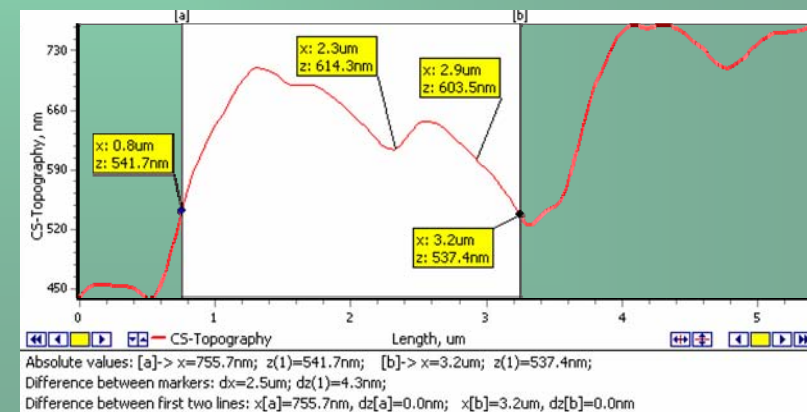
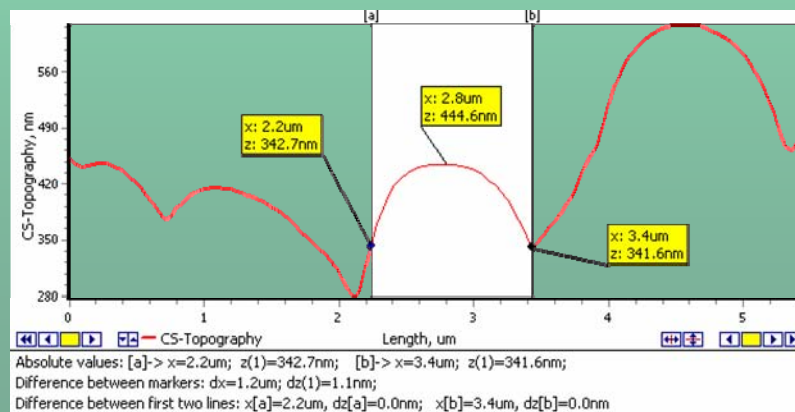
# Атомно-силова мікроскопія: структура поверхні покритву Co-W



$\omega(W)=10\%$



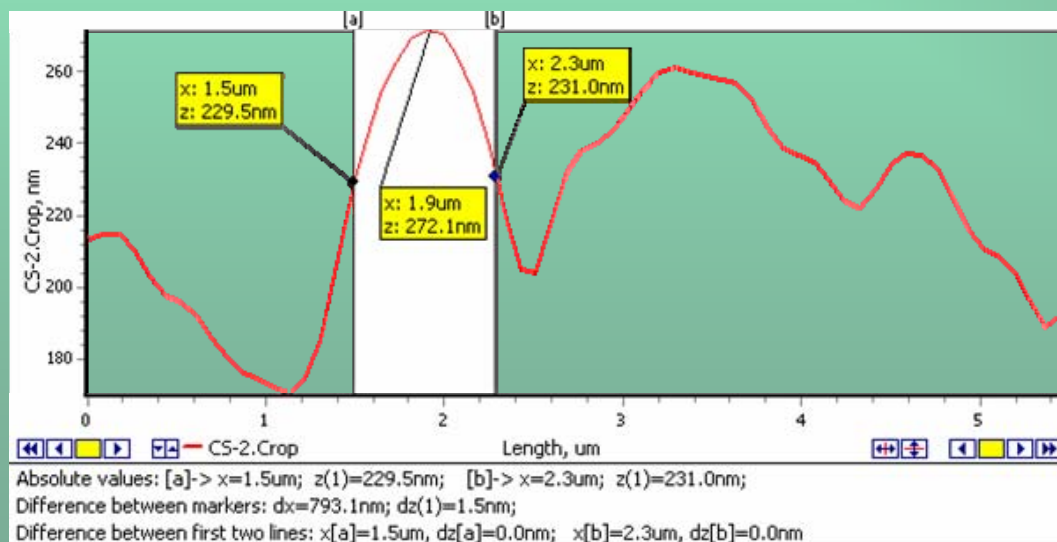
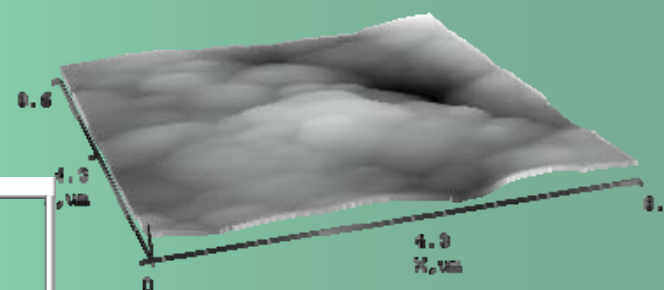
$\omega(W)=35\%$



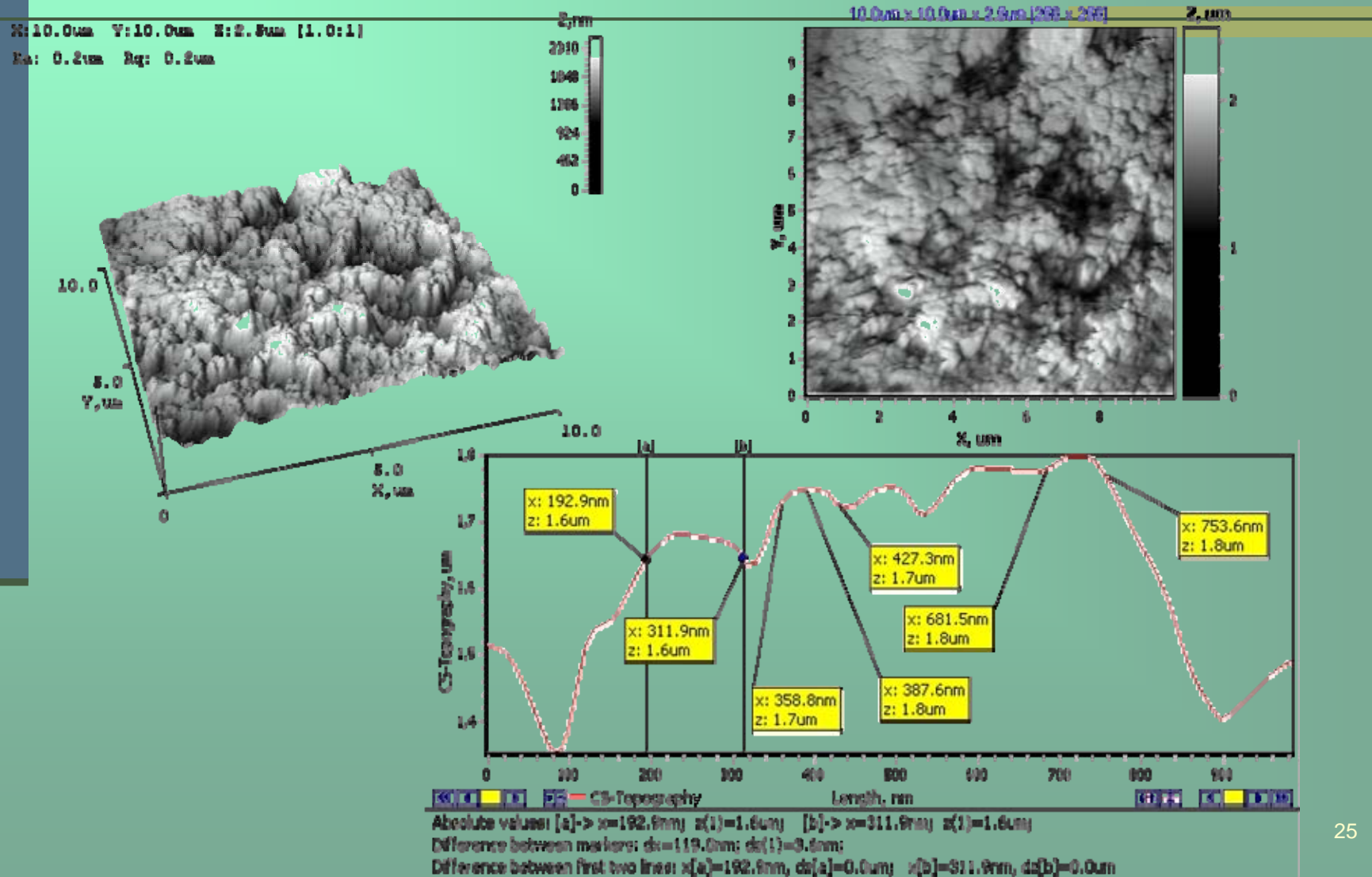
# Атомно-силова мікроскопія: структура поверхні покритву Ni-W

$$\omega(W)=40\%$$

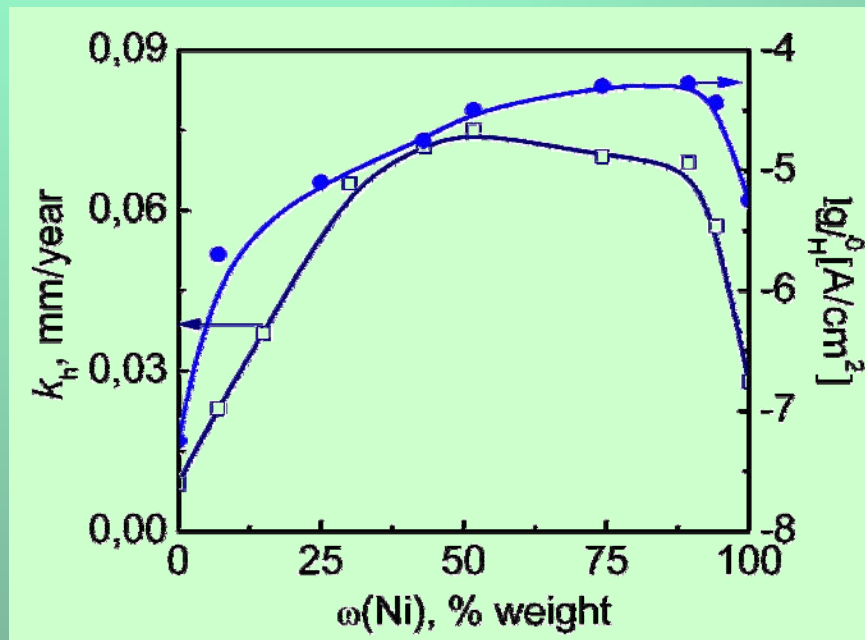
X: 0.0um Y: 0.0um Z: 204.1nm (1.0:1)  
Ra: 89.9nm Sq: 77.5nm



# Атомно-силова мікроскопія: структура поверхні покритву Co-Ag

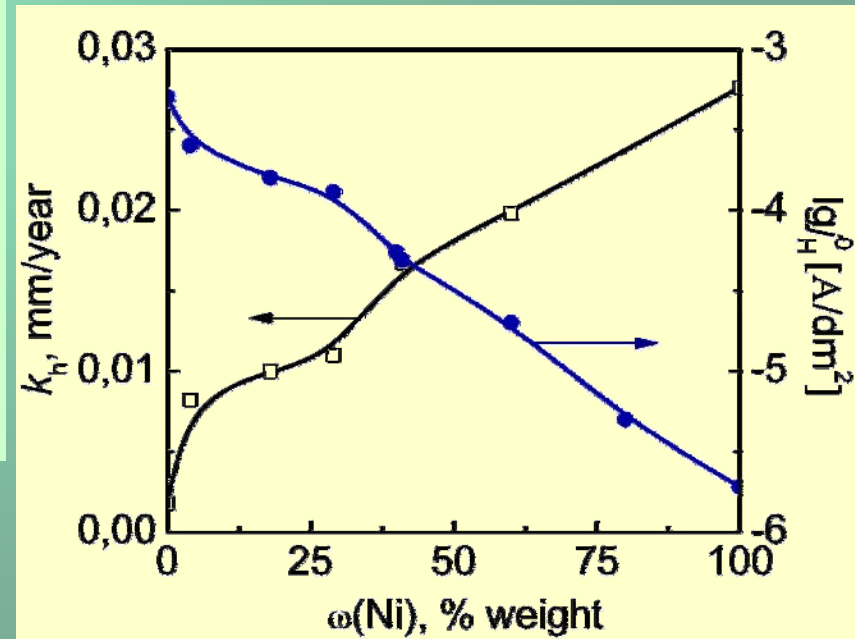


# Корозійна стійкість і каталітична активність у реакції виділення водню (1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



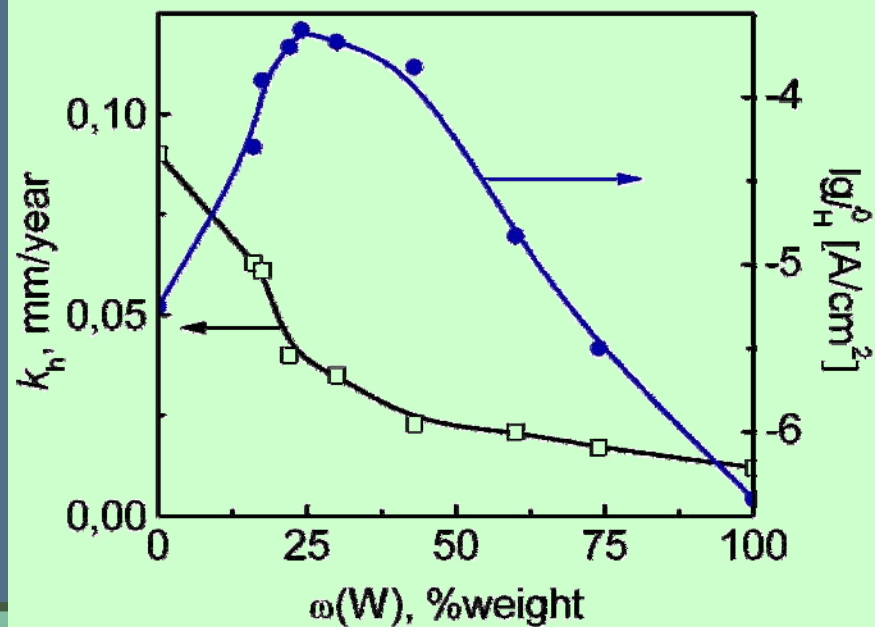
Ni-Cu

Ni-Pd



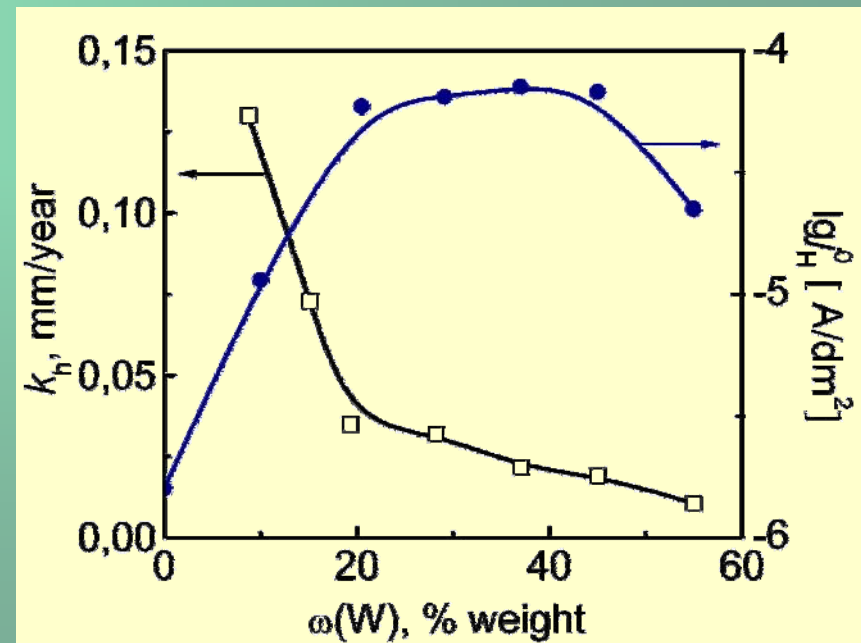


# Корозійна стійкість і каталітична активність у реакції виділення водню (1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

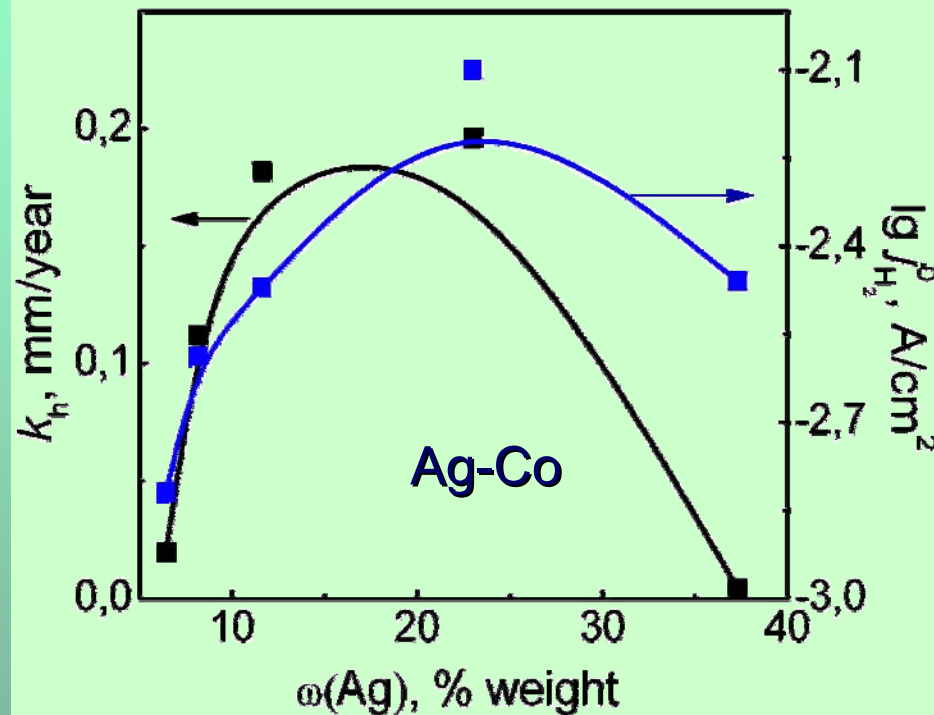


Ni-W

Co-W



## Корозійна стійкість і каталітична активність у реакції виділення водню (1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 М NaOH)



Exchange current density  
 $\lg j^0(\text{H}_2)$  [A/cm<sup>2</sup>] at:

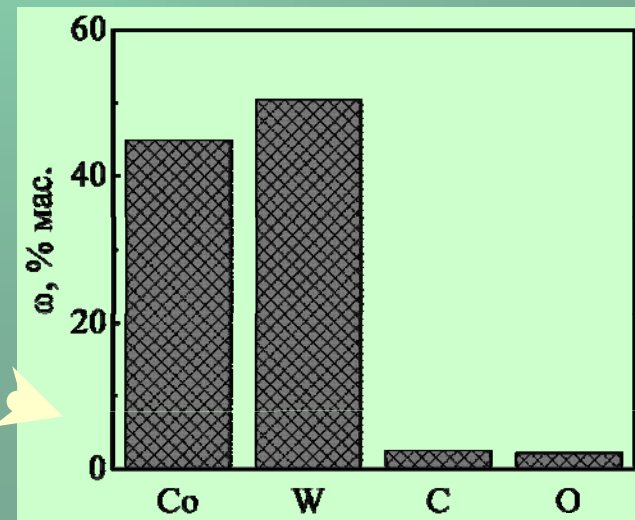
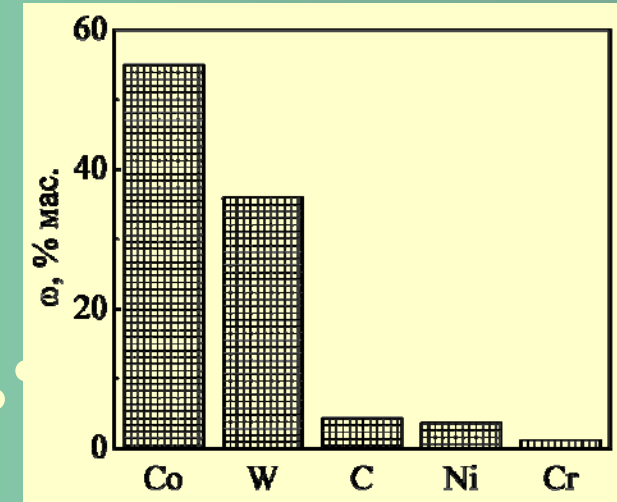
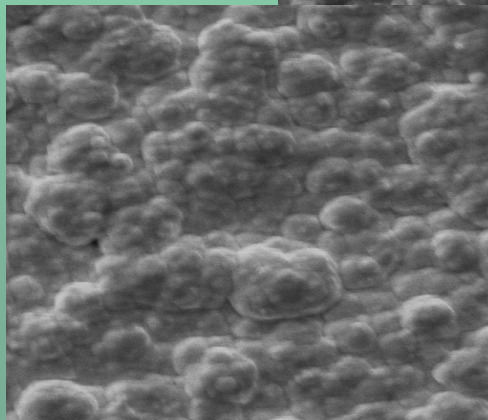
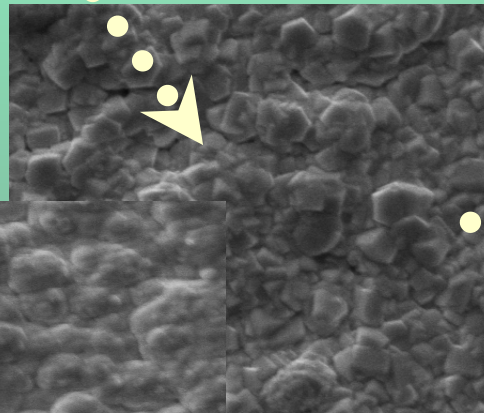
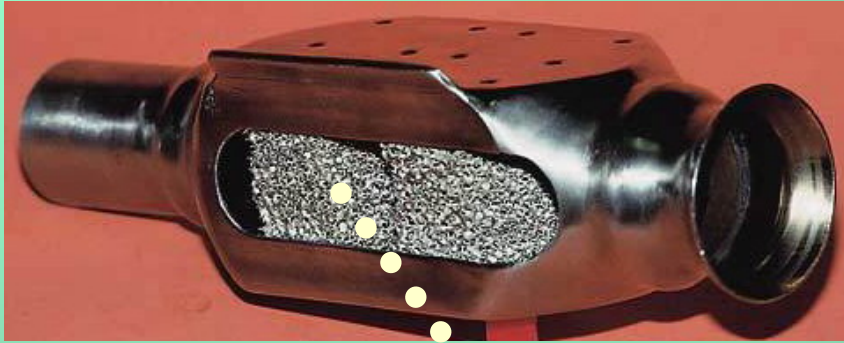
- Pt -3,0
- Ag -6,1
- Co -4,3

Corrosion rate  $k_h$ , mm/year

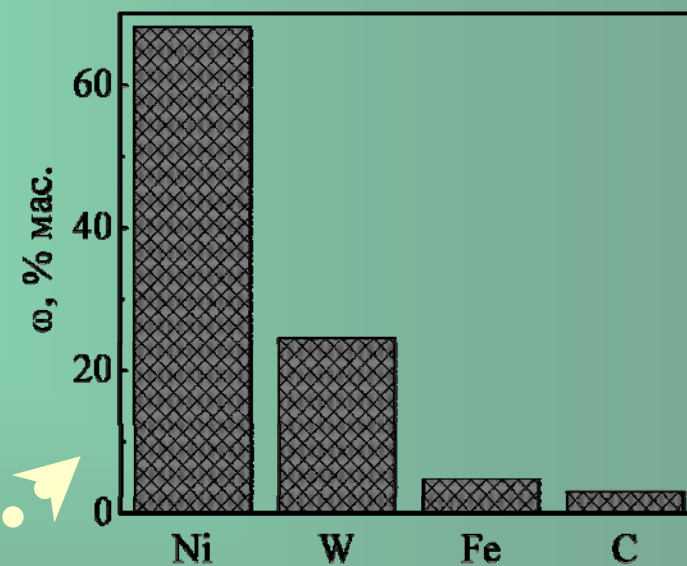
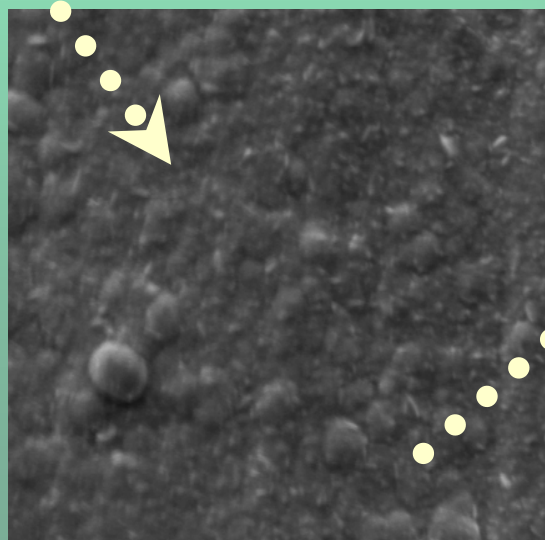
- Ag < 0,05
- Co < 0,20

- Температура запалення CO → CO<sub>2</sub>
  - Pt catalyst ( $\omega_{\text{Pt}}$ )=100 % – 475-480 K;
  - Ag-Co alloy ( $\omega_{\text{Ag}}$ )=15 % – 510-515 K

# Каталітичні покриття Co-W для нейтралізаторів викидів ДВЗ



## Каталітичні покриття Ni-W для нейтралізаторів викидів ДВЗ





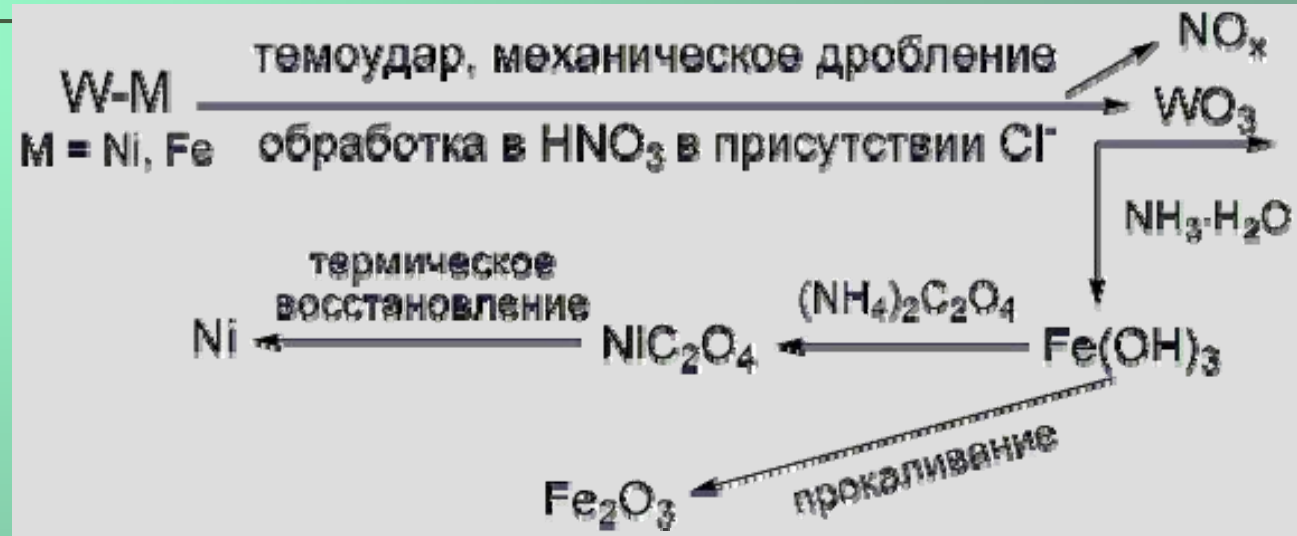
# КАТАЛІТИЧНІ НЕЙТРАЛІЗАТОРИ



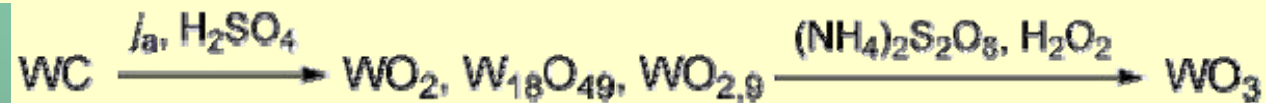
Угадай страну по фотографии

# Методи переробки вольфрамвмісної вторинної сировини

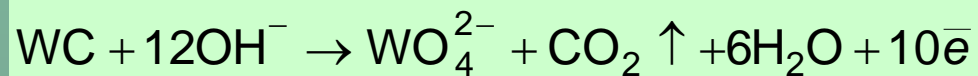
## Хімічний метод



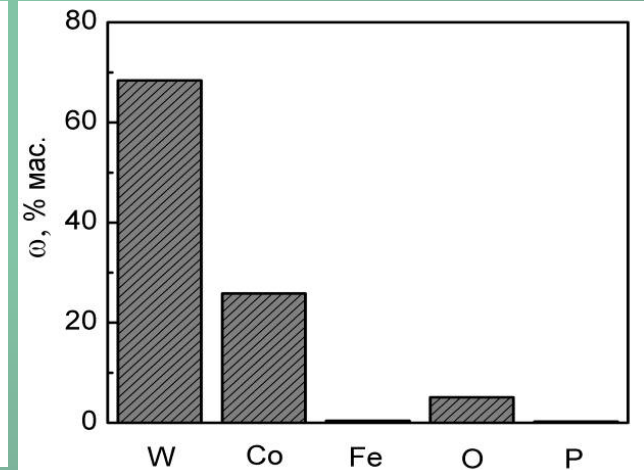
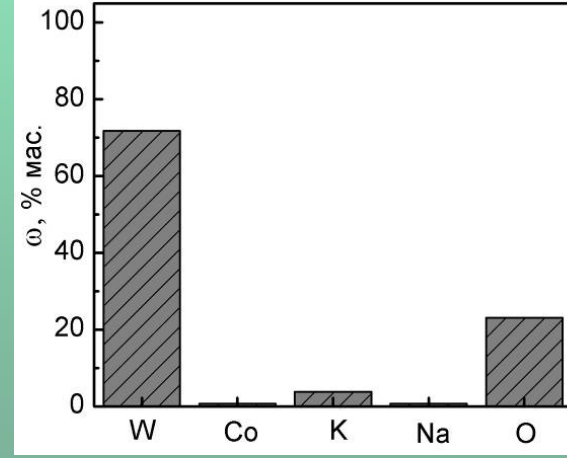
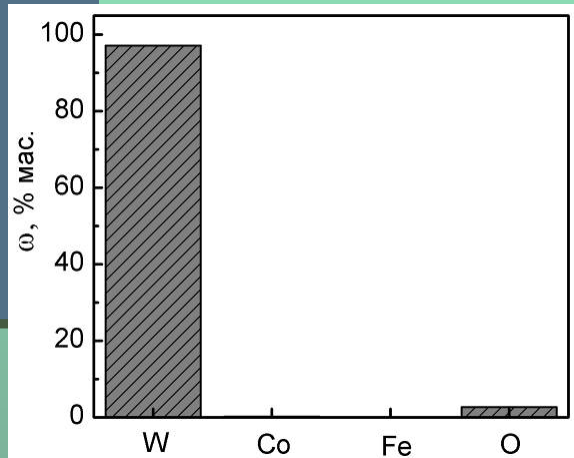
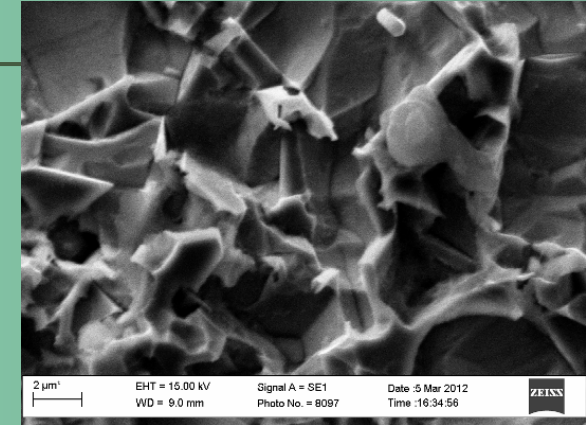
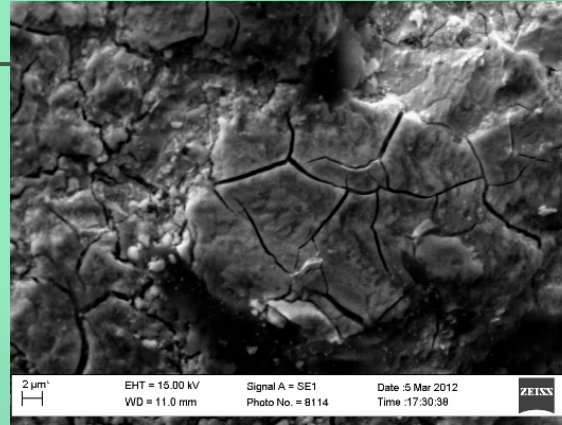
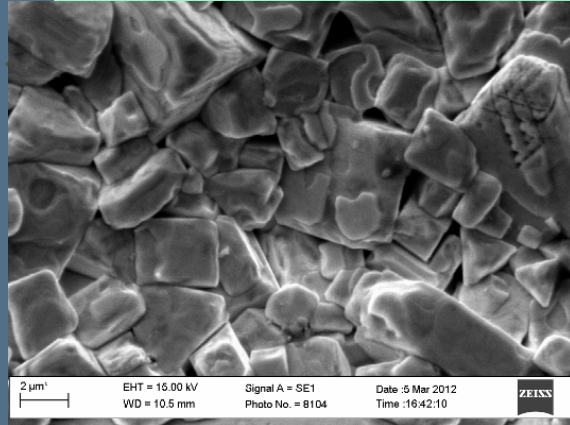
Електрохімічний метод (НУ "Львівська політехніка"):



Електрохімічний метод (ИГХТУ) :



# Мікрофотографії (×3000) та склад поверхні ВК10



До анодної  
обробки

$$t_n = 1 \cdot 10^{-2} \text{с},$$

$$t_w / t_n = 1/2, D = 0,33,$$

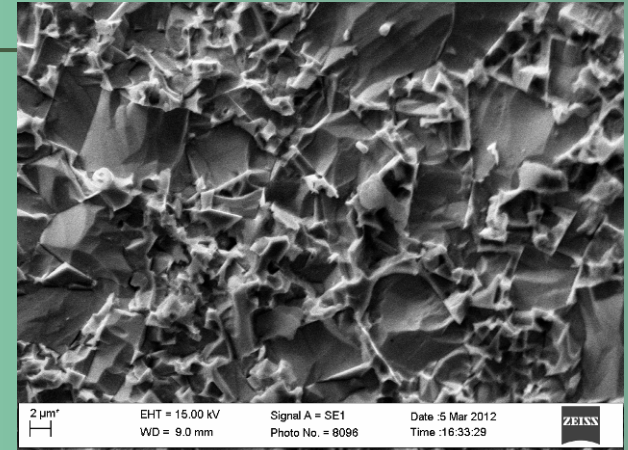
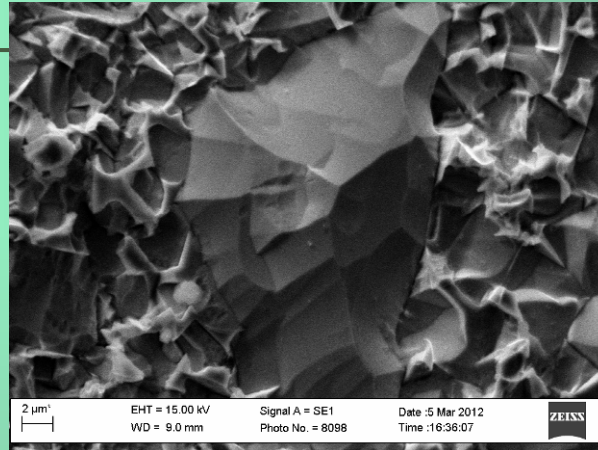
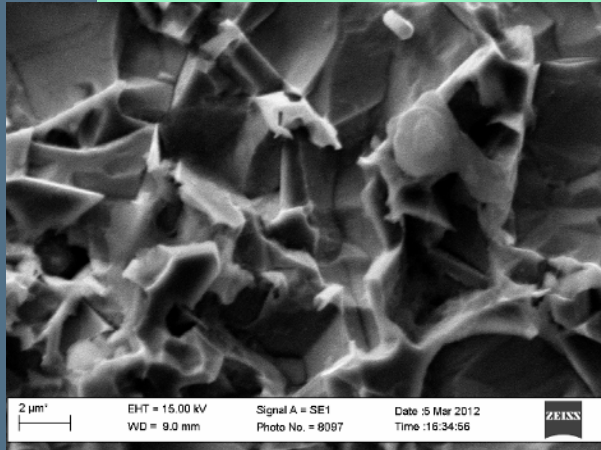
$$j_a = 75 \text{ А/дм}^2$$

$$t_n = 2 \cdot 10^{-2} \text{с},$$

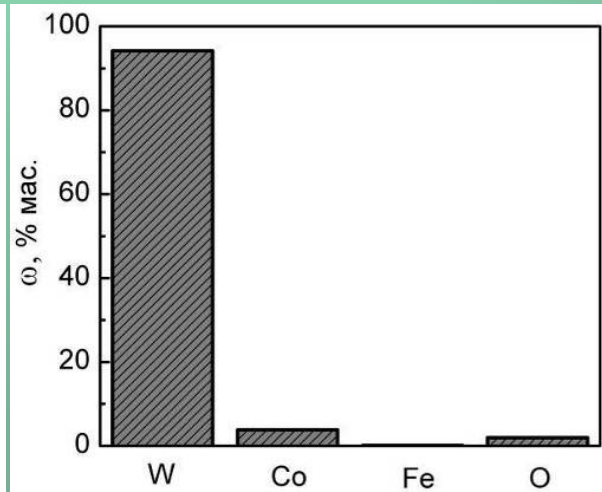
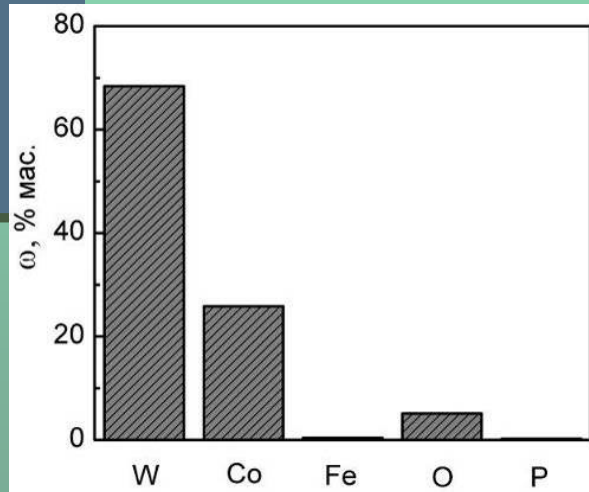
$$t_w / t_n = 2/5, D = 0,28,$$

$$j_a = 75 \text{ А/дм}^2$$

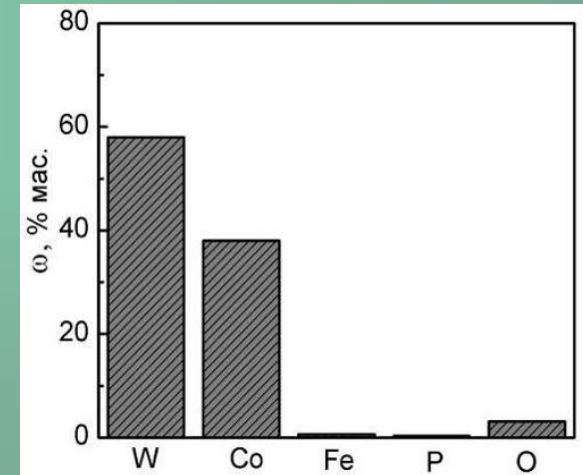
# Мікрофотографії ( $\times 3000$ ) поверхні ВК10 після анодної обробки



ВИСТУП

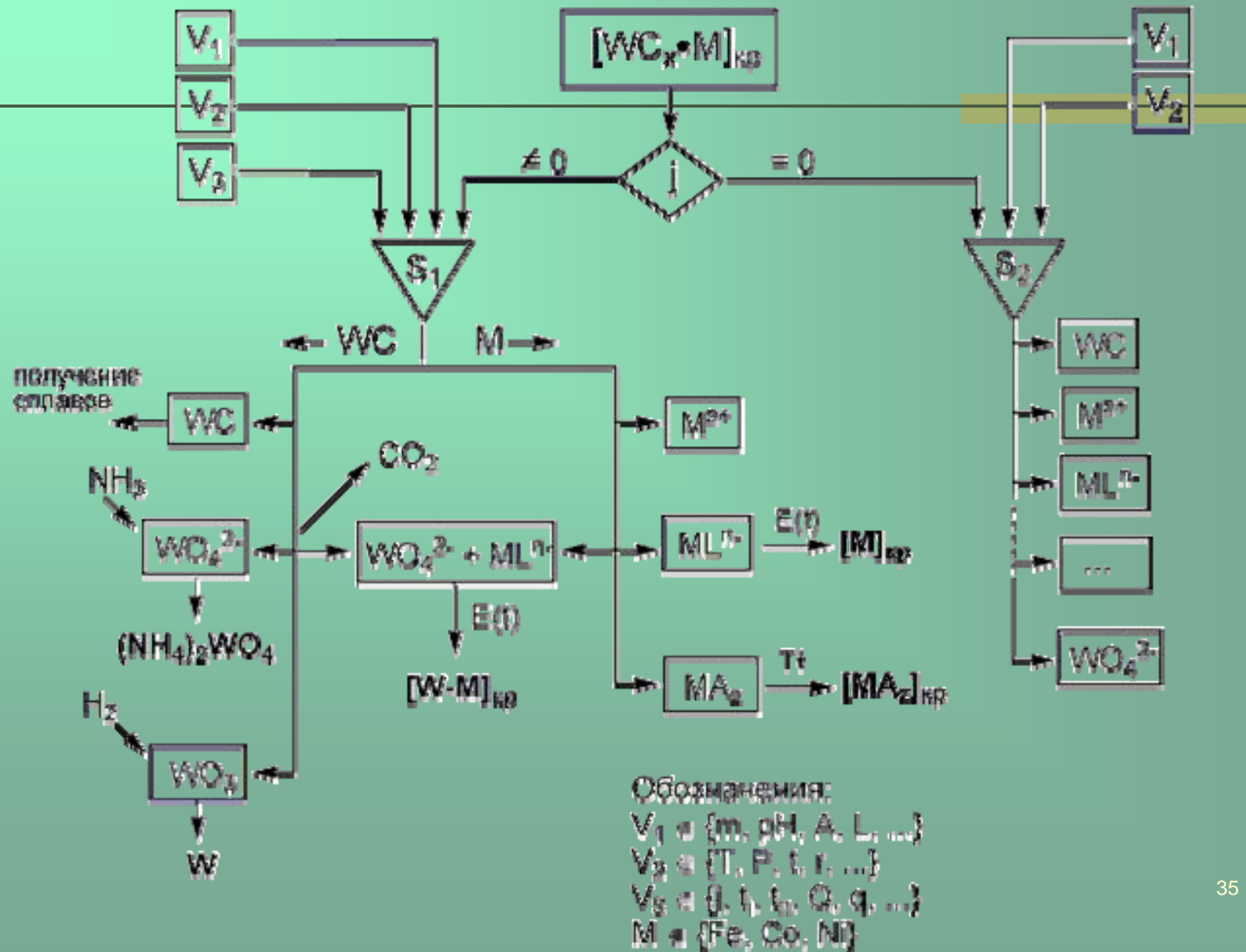


упадина



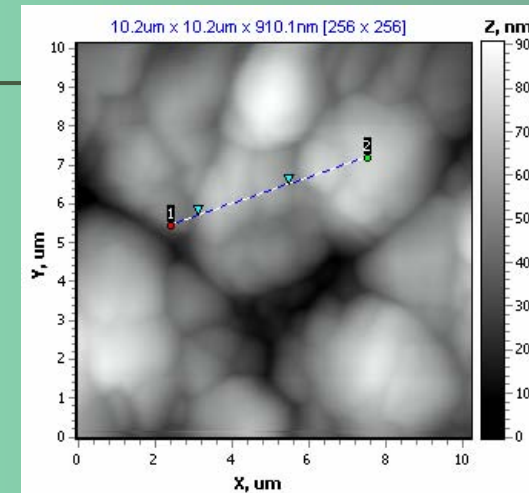


# Схема рециклінгу псевдосплавів вольфраму



## Властивості покриттів W24Co75Fe1

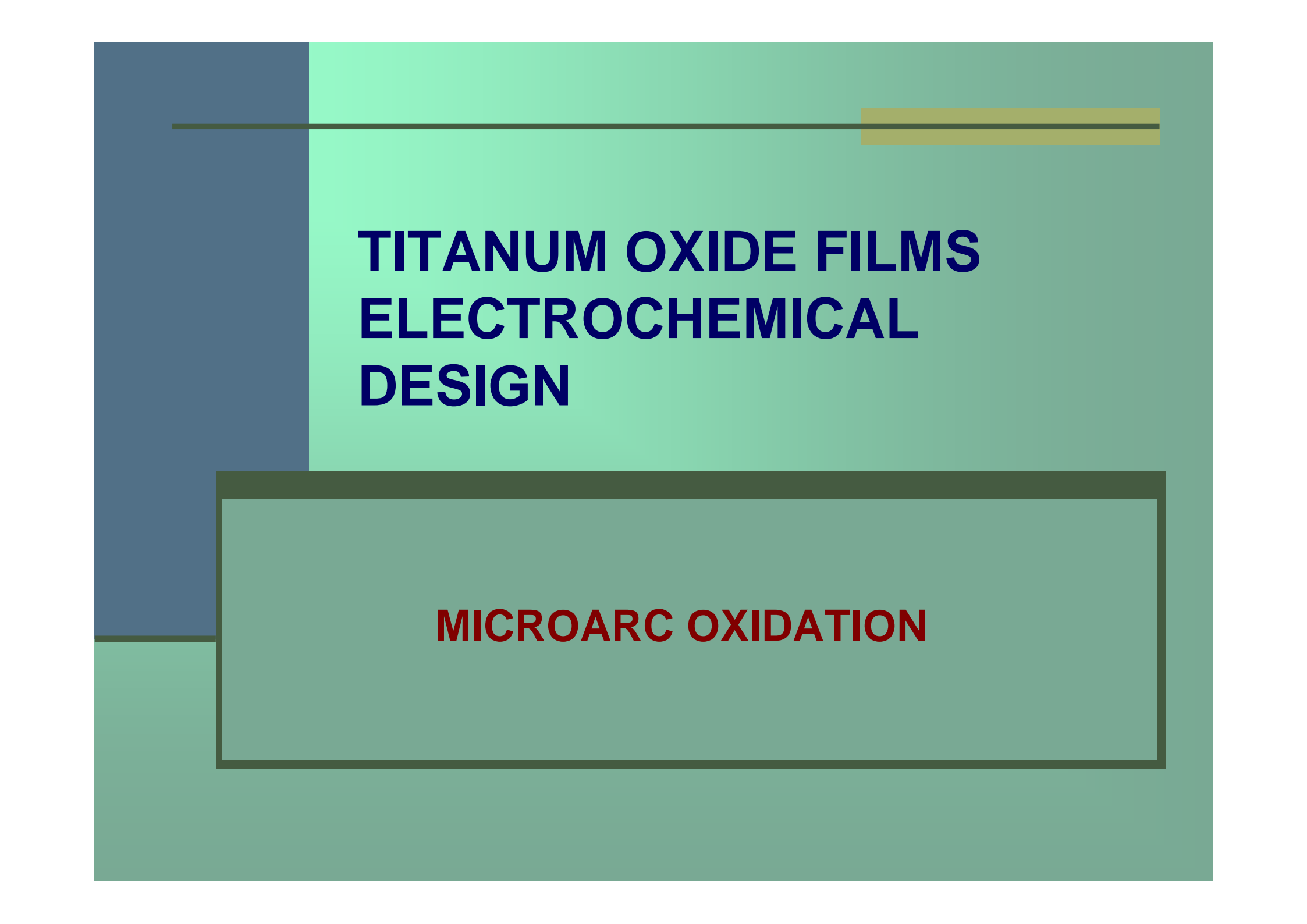
- Мікротвердість  $H_V = 480 - 500$ ;
- Розмір зерен 50 – 60 нм асоціатів – 500 – 600 нм;
- Магнітні характеристики: коерцитивна сила  $H_c = 150$  Е, намагніченість насичення  $\sigma_S = 80$  Гс·см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, залишкова намагніченість  $\sigma_R = 38$  Гс·см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> (магнітом'який матеріал)
- Каталітичні властивості: температура реакції окиснення бензолу на сплаві W24Co75Fe1 543 К, на контактах шамот-Pt 639 К



Мікрофотографія АСМ  
(x2000)

### Швидкість корозії

pH	$k_h$ , мм/рік
3	0,02
7	0,07
10	0,08



# **TITANIUM OXIDE FILMS ELECTROCHEMICAL DESIGN**

**MICROARC OXIDATION**

# BIOMATERIALS FOR IMPLANTS

For implants, Ti with oxide layer should exhibit:

- *high hardness* → **presence of Co, Mn**
  - *good wear & corrosion resistance*
  - *low friction* → **proper structure**
  - *porosity* → **proper structure**
  - *good compatibility to the body tissues*
- **presence of P** ( $\text{Ti}_3\text{P}$ ,  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  
formation of hydroxyapatite

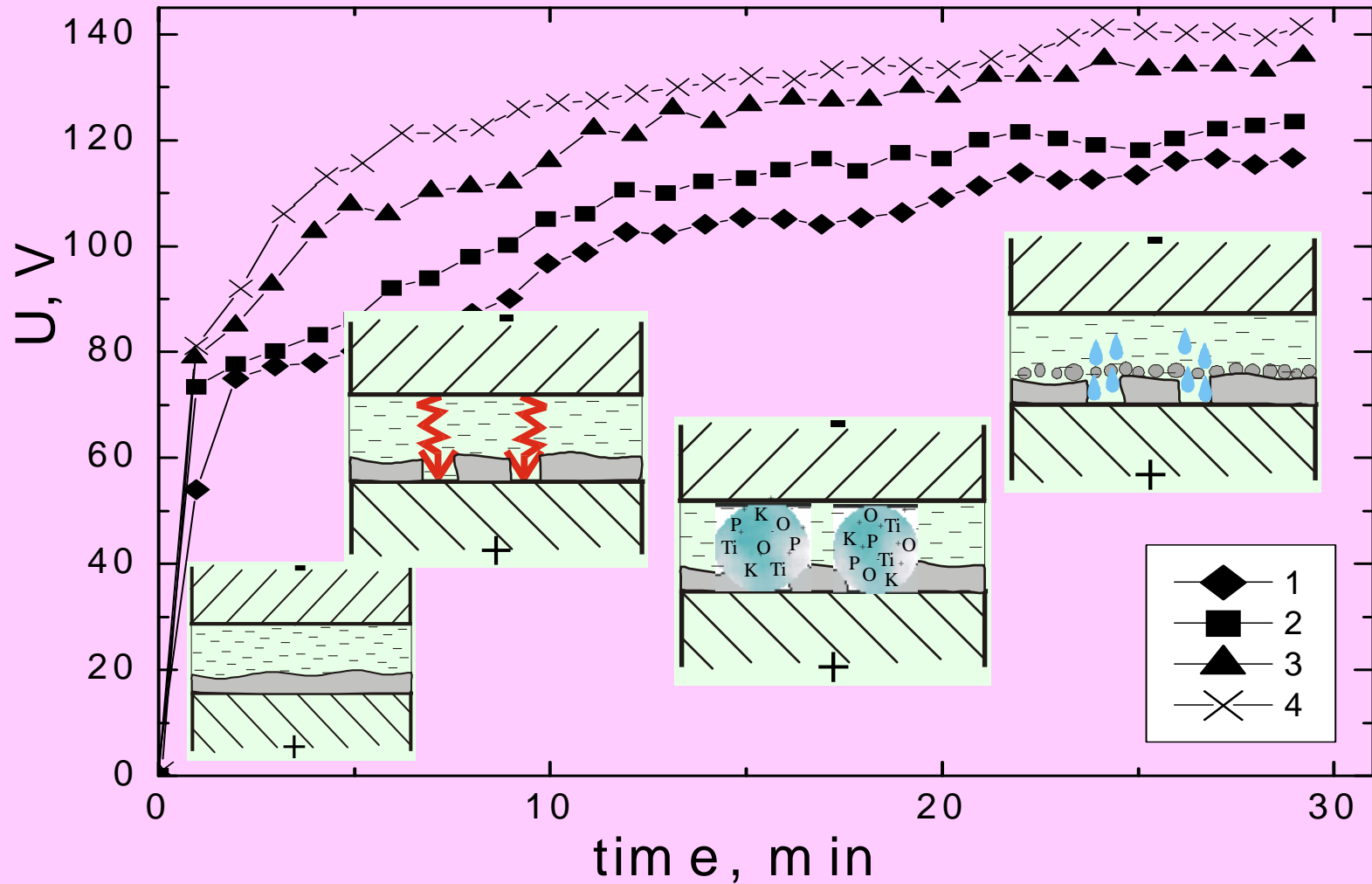
Promising method is the microarc-anodic treatment



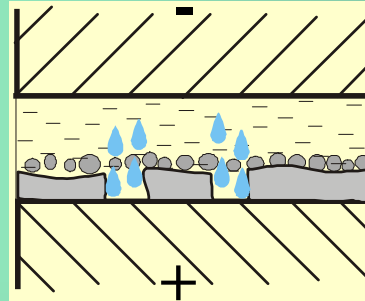
# LAYER FORMATION by MICROARC

substrate: Ti (Fe+Si+Al+Mn < 1 wt %)

microarc-anodic treatment: application of constant current → to sparking

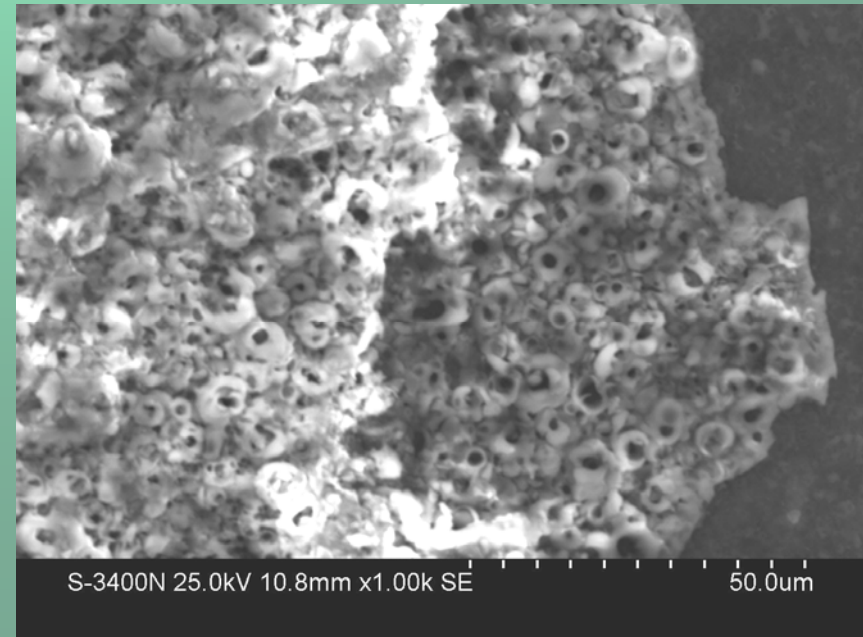
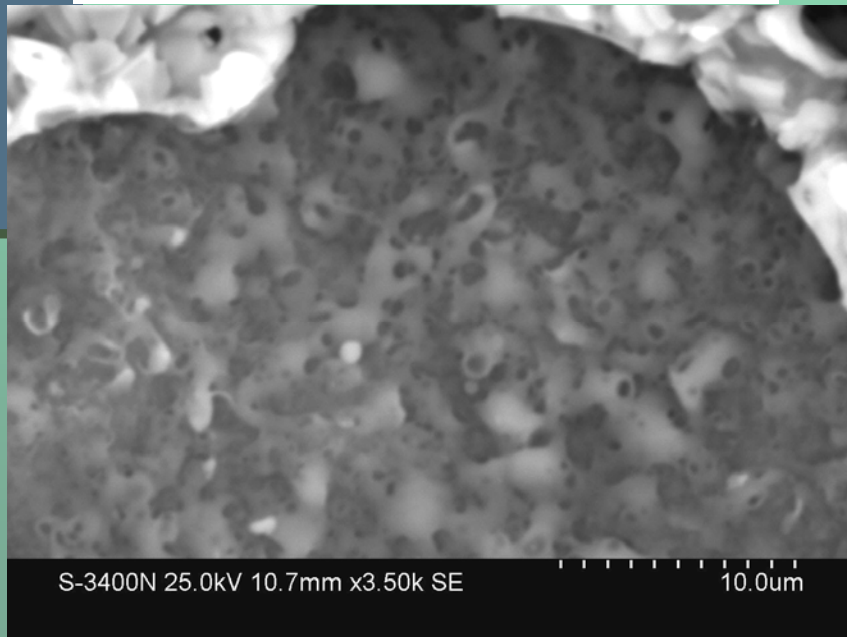


# LAYER FORMATION AT MICROARC TREATMENT



deposition of *in plasma* formed species on the surface

increase in deposite thickness



# FORMATION PARAMETERS

- Ti anode
- graphite cathode (30 mm interelectrode distance)
- alkaline polyphosphate solution
- addition of Co, Mn containing species

Specimen code	Interelectrode voltage U, V	Addition element
Ti-S	<100	-
Ti-1	110	-
Ti-3	120	Co
Ti-5	125	Mn
Ti-7	130	Mn

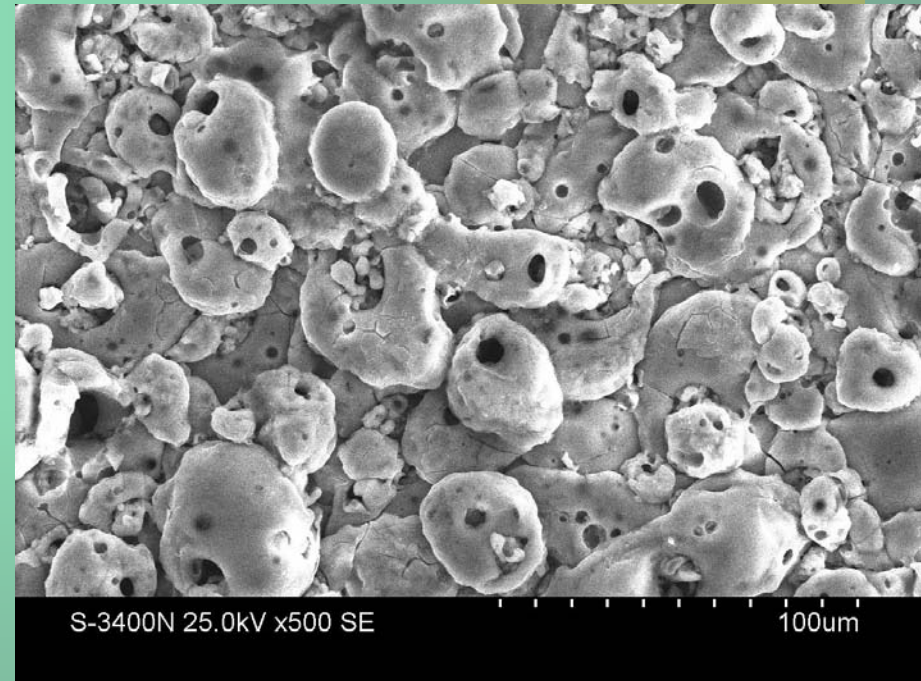
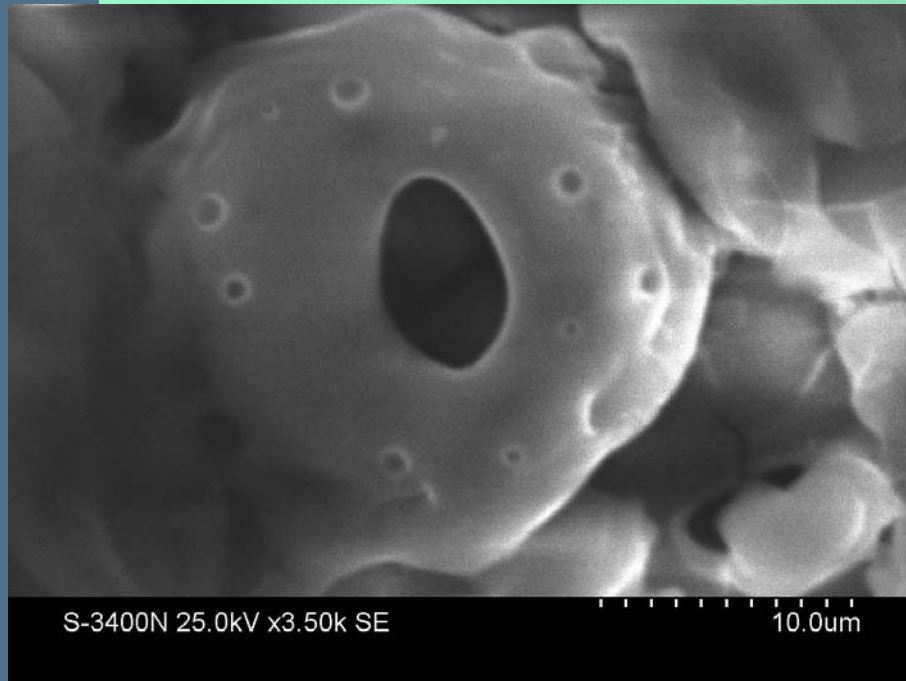
# LAYERS CHARACTERIZATION

---

- *SEM* (10,000x) → layer **topography** and **structure**
- *EDS* analyzer → surface **chemical composition**
- *GDOS* → **distribution** of elements in layer thickness
- *X-ray* analysis → **phase** composition
- *Bending* → brittle or ductile **fracture**  
→ **adhesion**



# APPEARANCE of MODIFIED SURFACE

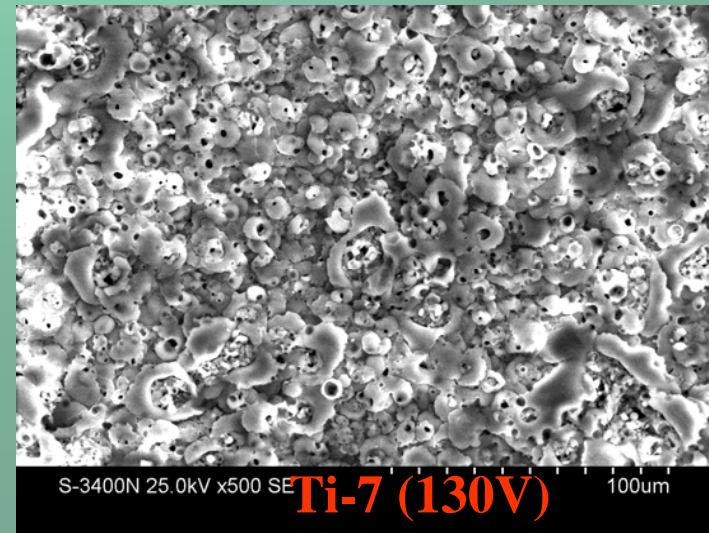
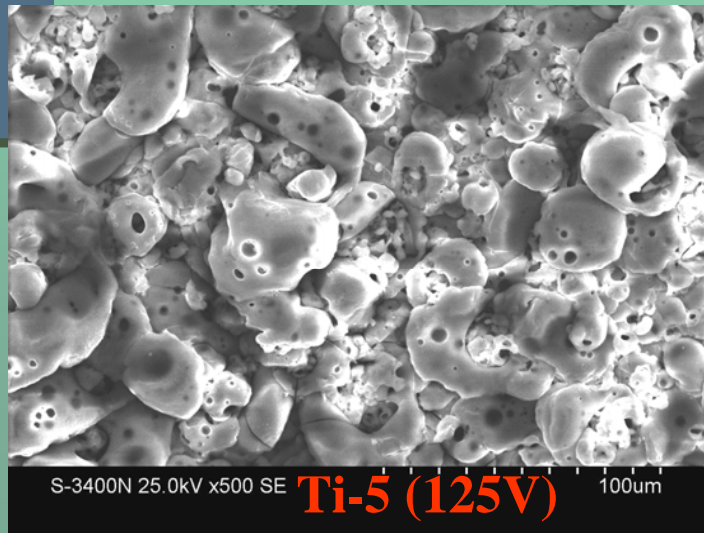
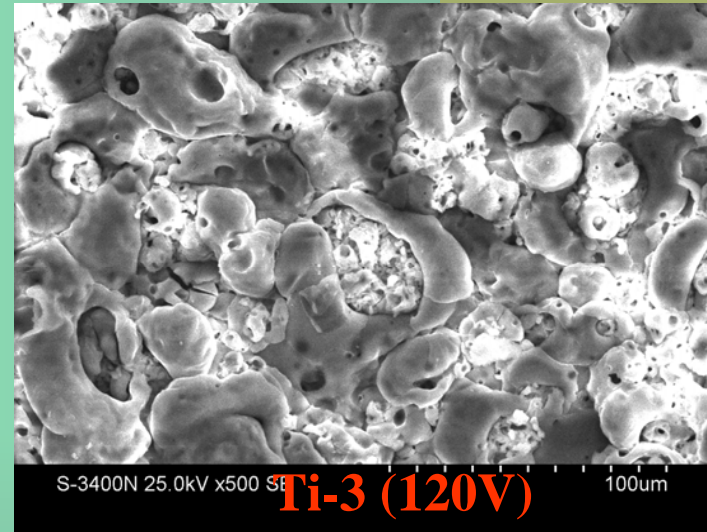
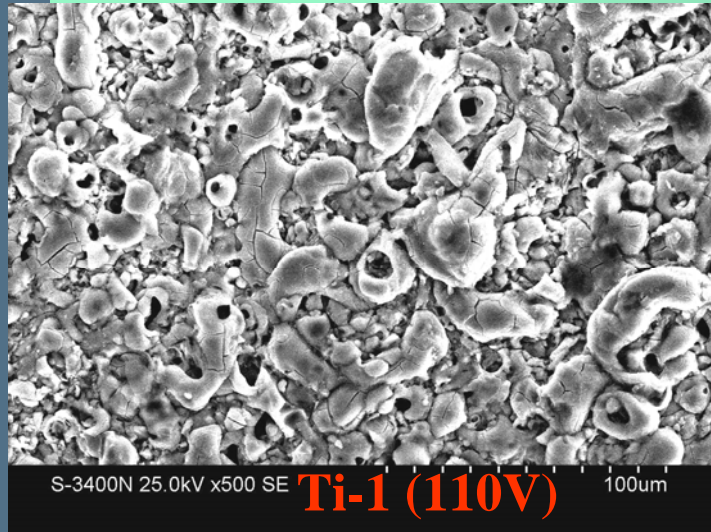


**round grains with holes (doughnut, tire like)  
+ mixture of fine acicular grains**

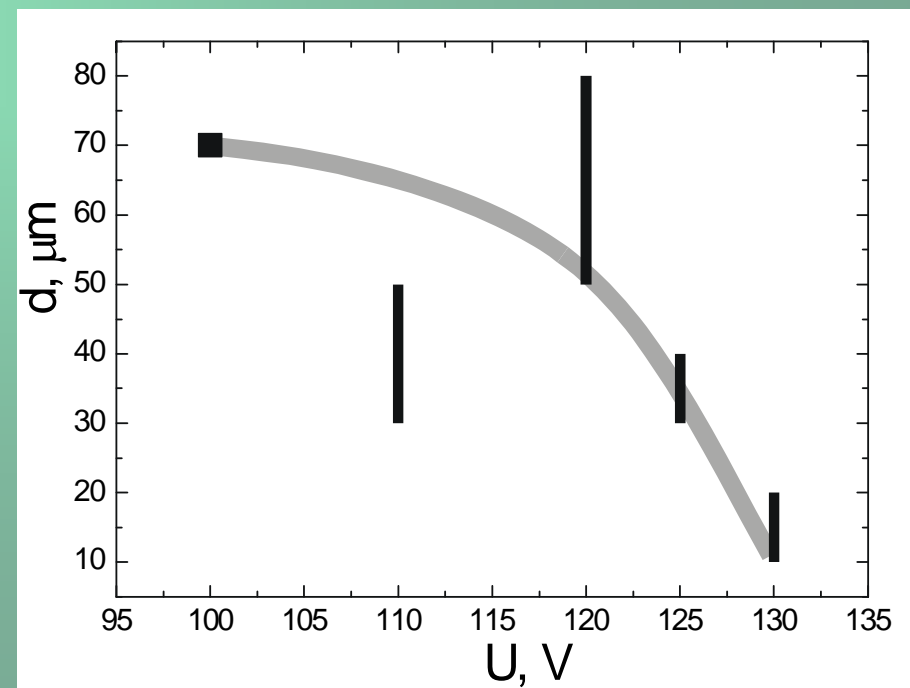
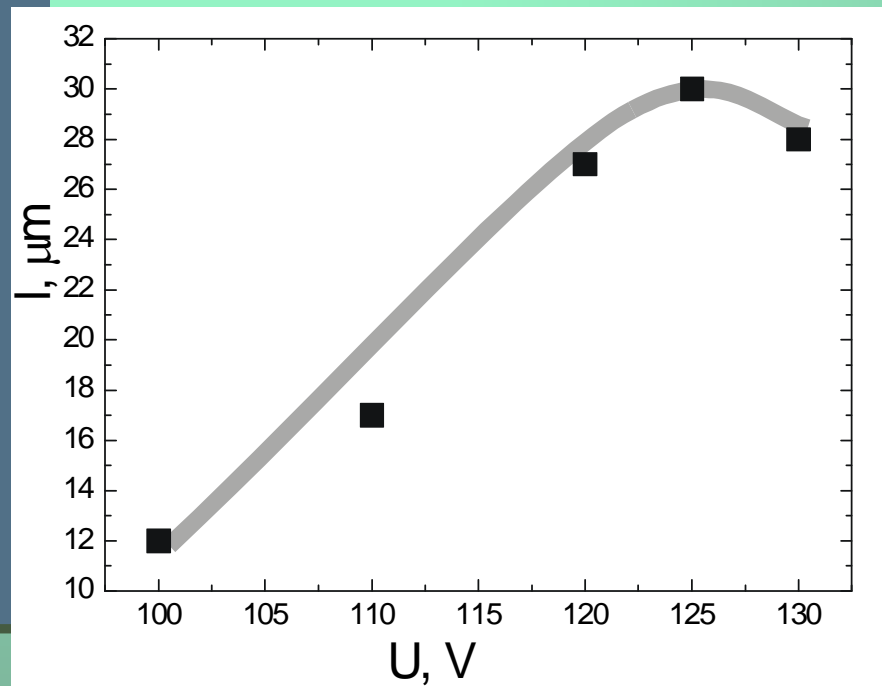
**good sliding ability**

# APPEARANCE of MODIFIED SURFACE

structure of surface layer depends on interelectrode voltage

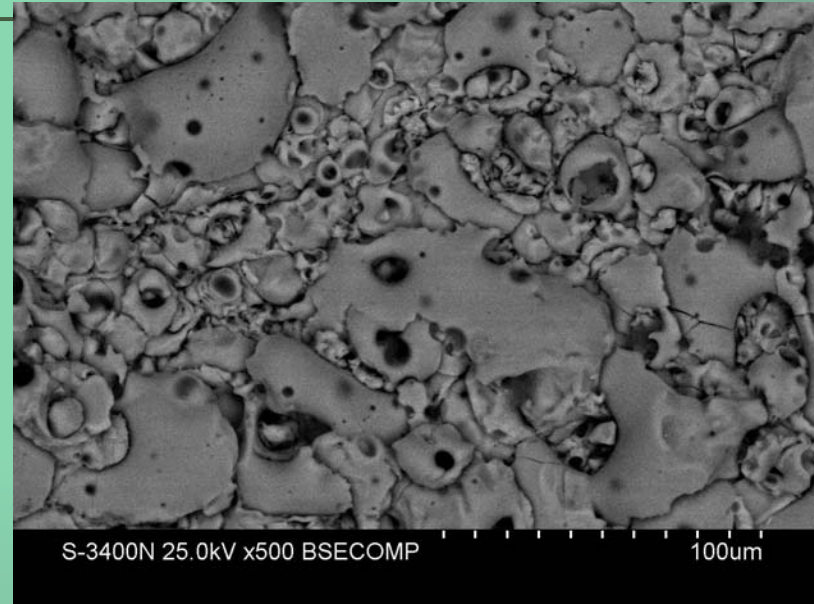
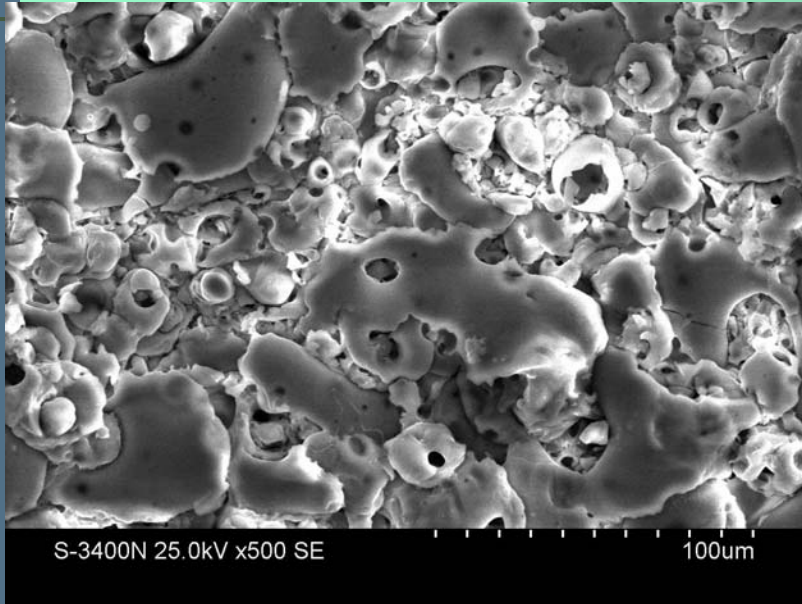


# LAYER DEPTH & GRAIN SIZE vs. interelectrode voltage



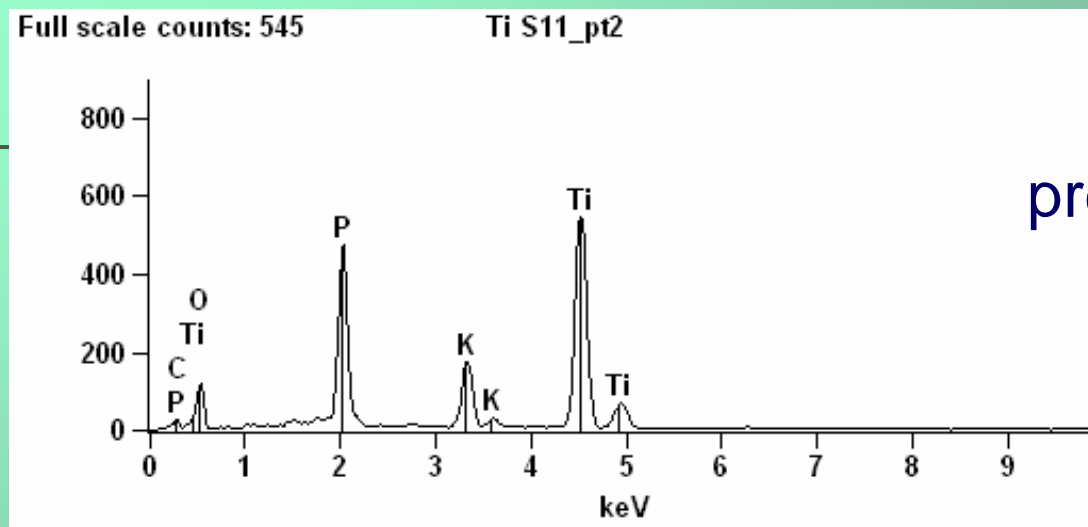


# CHEMICAL COMPOSITION of SURFACE



\* **Uniform color of backscattering electron image reveals uniform chemical composition of surface**

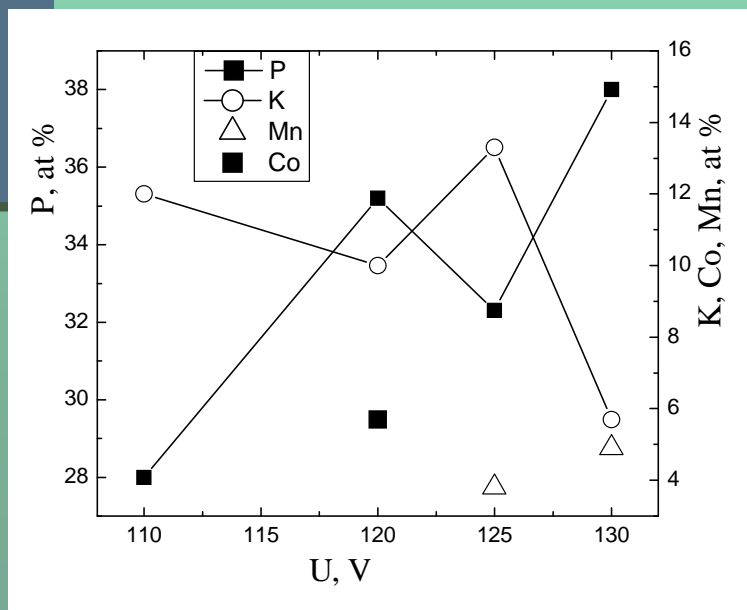
# CHEMICAL COMPOSITION of SURFACE



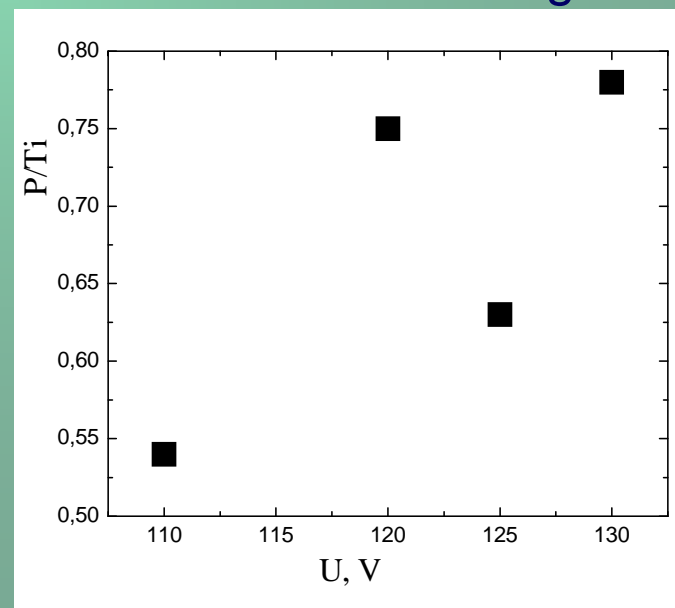
**EDS**

presence of elements from electrolyte (O, P, K)

P, K, Co, Mn content vs. voltage

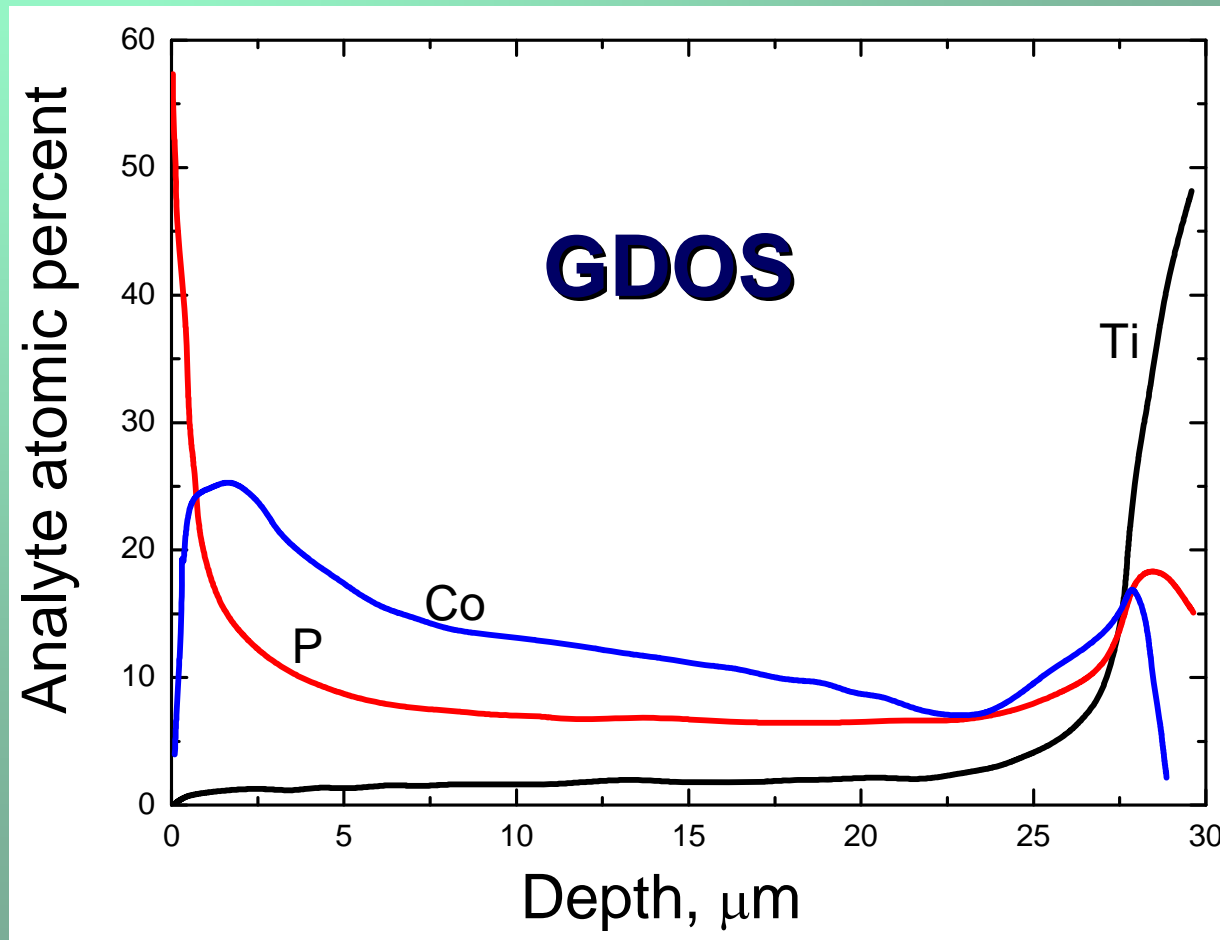


P/Ti ratio vs. voltage

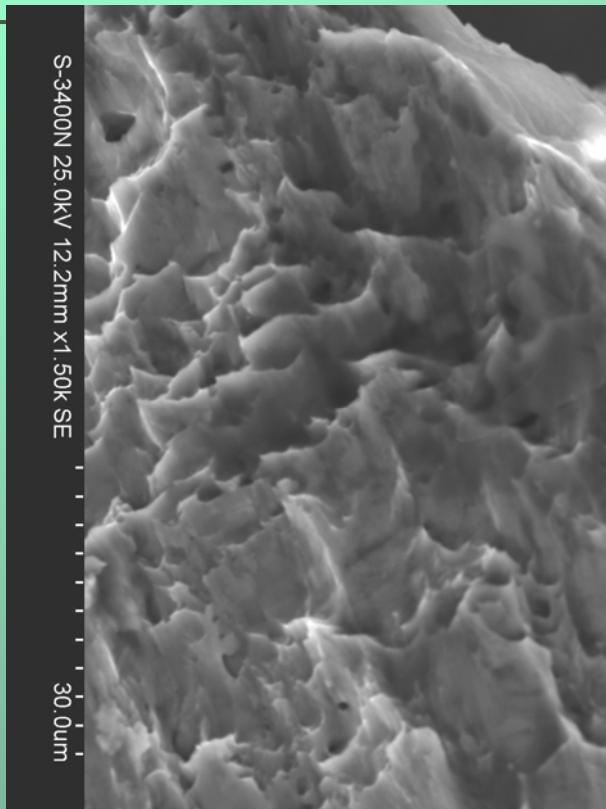




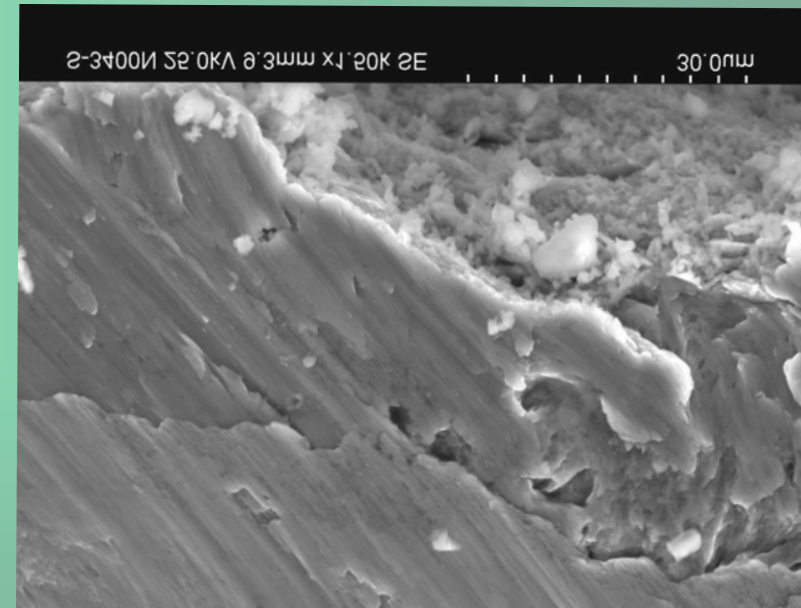
# DISTRIBUTION OF ELEMENTS in DEPTH



# APPEARANCE of FRACTURE SURFACE



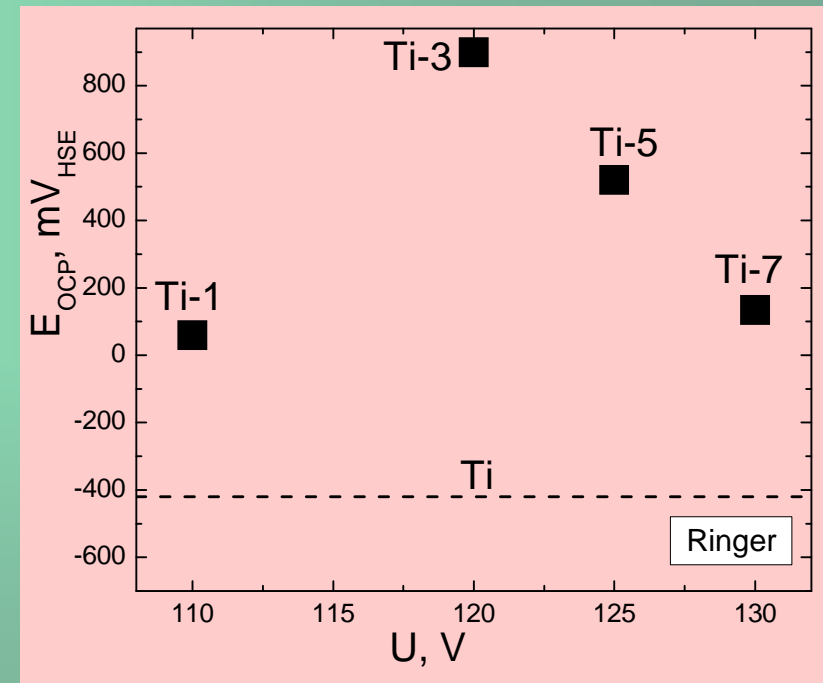
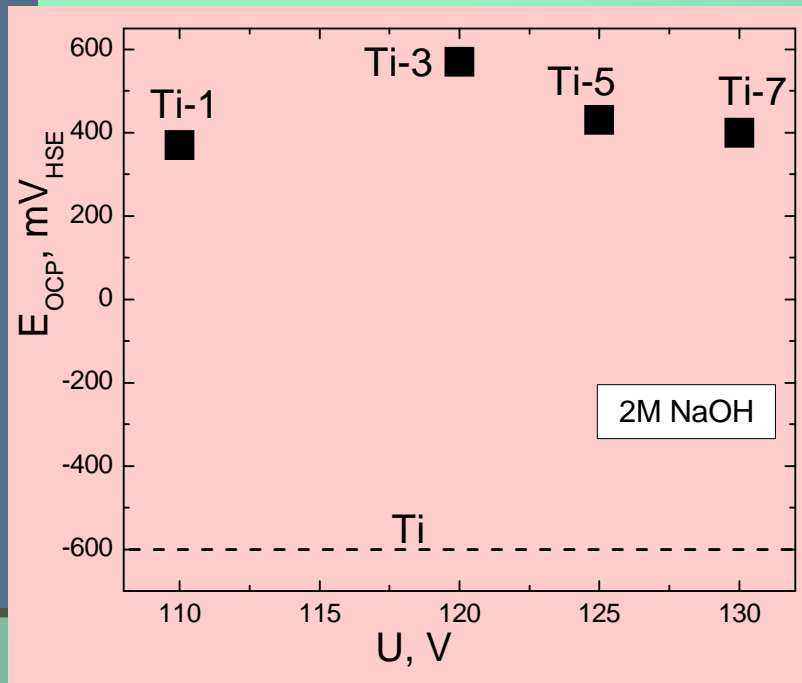
- ductile fracture



- good adhesion

**no splinters to be chipped off**  
**from implant**

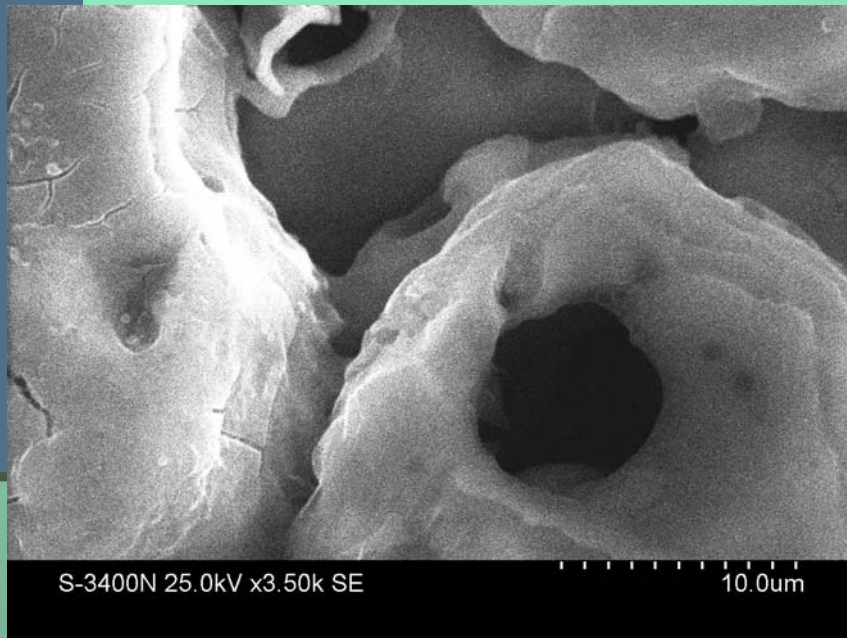
# CORROSION RESISTANCE vs. VOLTAGE



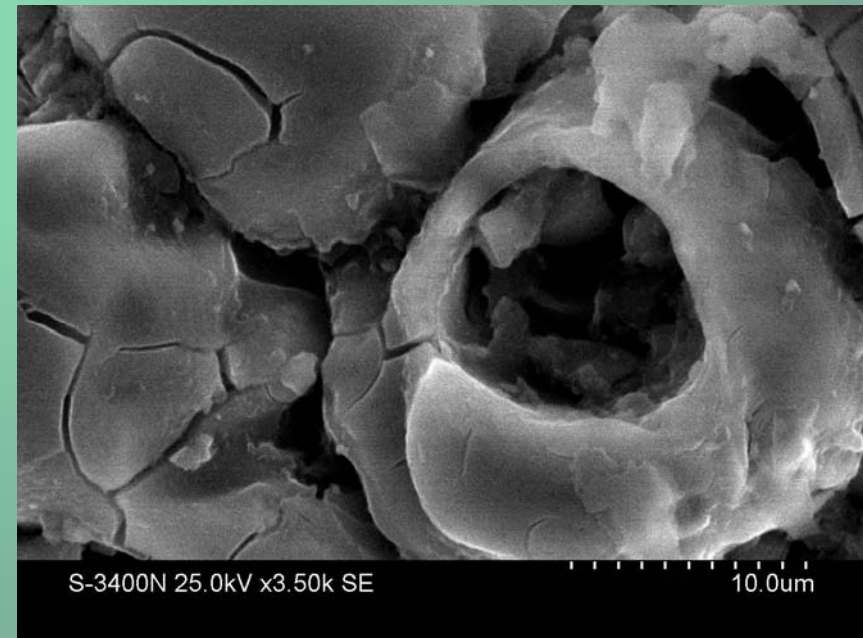
**substantial increase in corrosion resistance**

# CORROSION RESISTANCE vs. STRUCTURE

**lowest corrosion resistance – Ti-1**

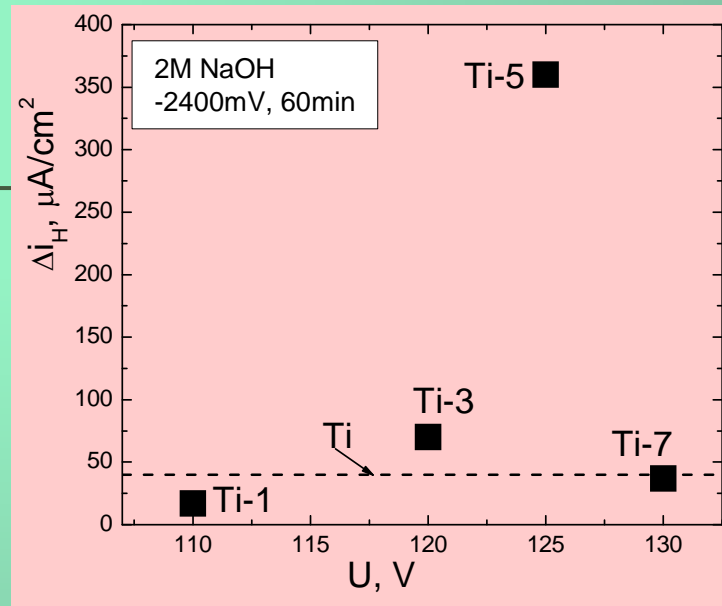


**Ti-3**



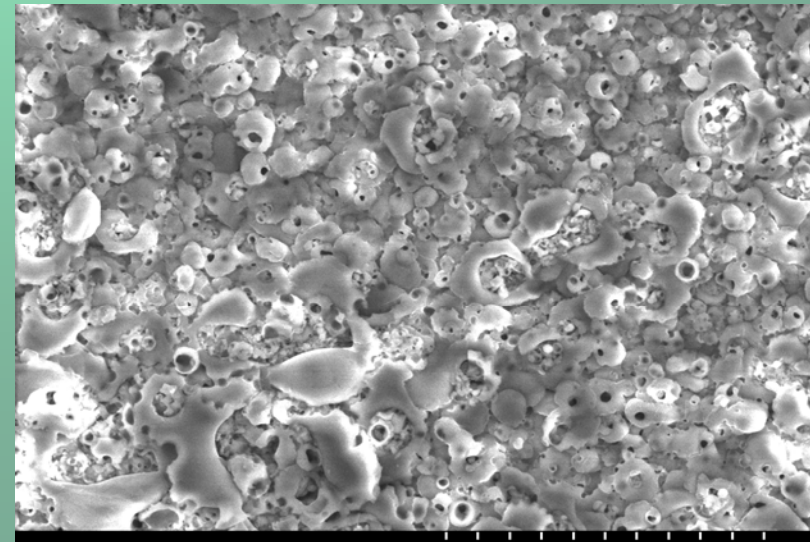
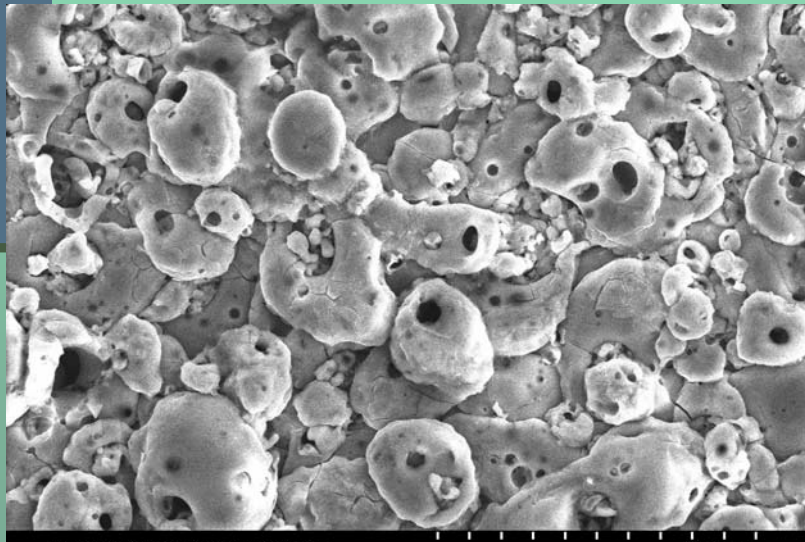
**Ti-1**

# HYDROGEN ABSORPTION vs. U



Ti-5

Ti-7



highest H absorption by layer of most loose structure





**Northeastern**  
UNIVERSITY

# Электроосаждение нанопроволок состава никель-вольфрам

Байрачная Татьяна Николаевна, к.т.н.

Стипендиат программы имени Фулбрайта от Украины 2009-2011

Северовосточный университет/Northeastern University

College of Engineering

Chemical Engineering Department

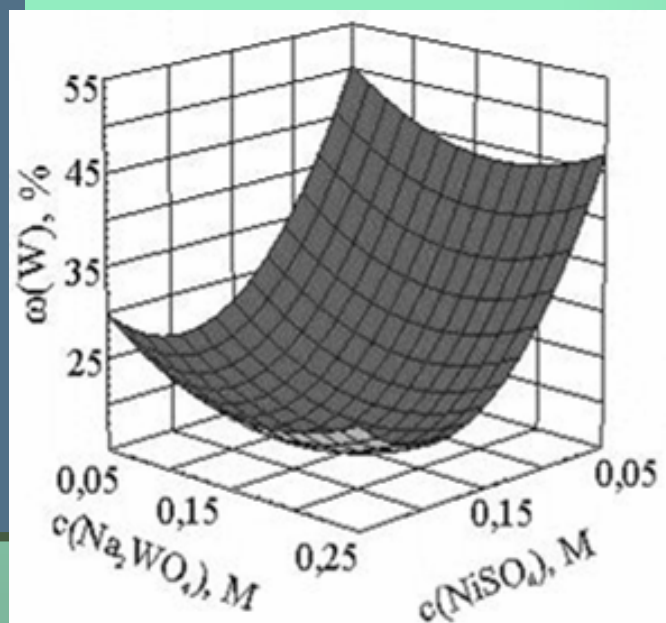
Научный руководитель: Prof. Elizabeth J. Podlaha-Murphy

г.Бостон/Boston, Массачусетс

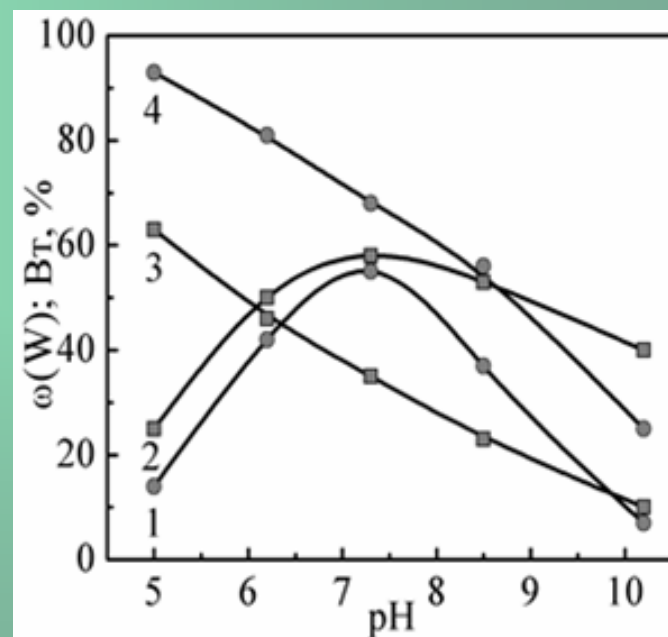




## 2006-2009 гг. - Полифункциональные электролитические покрытия сплавами вольфрама с кобальтом и никелем



Влияние концентраций сплавообразующих компонентов в электролите на содержание вольфрама (а, в) и Вт (б, г) сплавов Co – W (а, б) и Ni - W (в, г). Режим:  $j_{\text{и}}=12 \text{ A/дм}^2$ ,  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}}=2/20$  (мс). Раствор, М: для а и б -  $\text{MeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Cit}$  0,3,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,3; pH 6,0

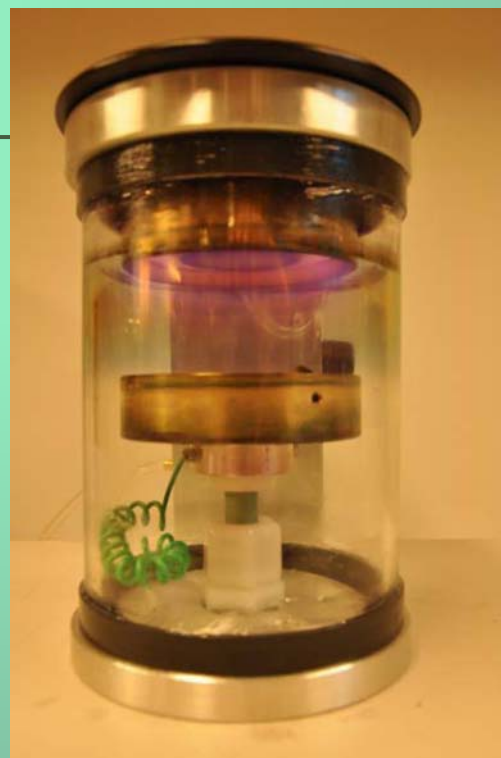


Влияние pH электролита на содержание вольфрама (1, 2) и выход по току (3, 4) сплавов Co – W (1, 4) и Ni – W (2, 3). Режим:  $j_{\text{и}}=12 \text{ A/дм}^2$ ,  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}}=2/20$  (мс). Раствор, М:  $\text{MeSO}_4$  0,25,  $\text{Cit}$  0,3,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,3, 1, 4 –  $\text{WO}_4^{2-} = 0,1$ , 2, 3 –  $\text{WO}_4^{2-} = 0,25$

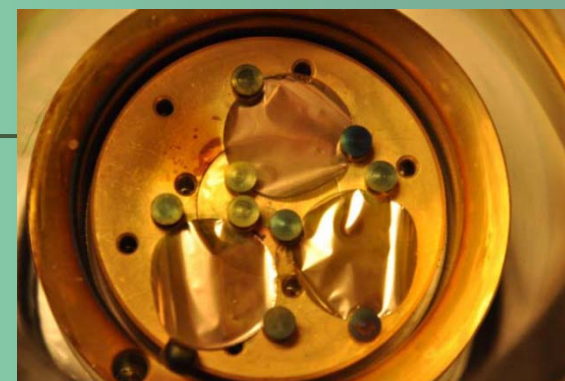
## Подготовка матрицы для электроосаждения



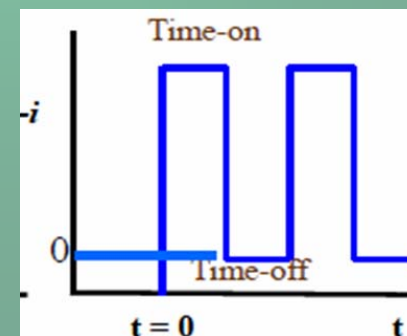
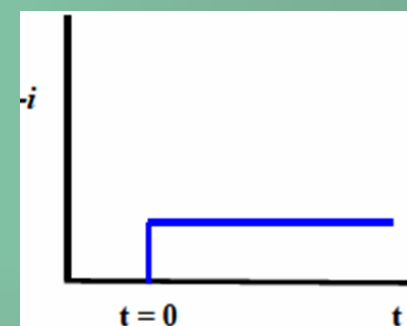
Поликарбонатные  
мембраны Whatman  
Радиус 2.5 см  
Толщина 6 мкм



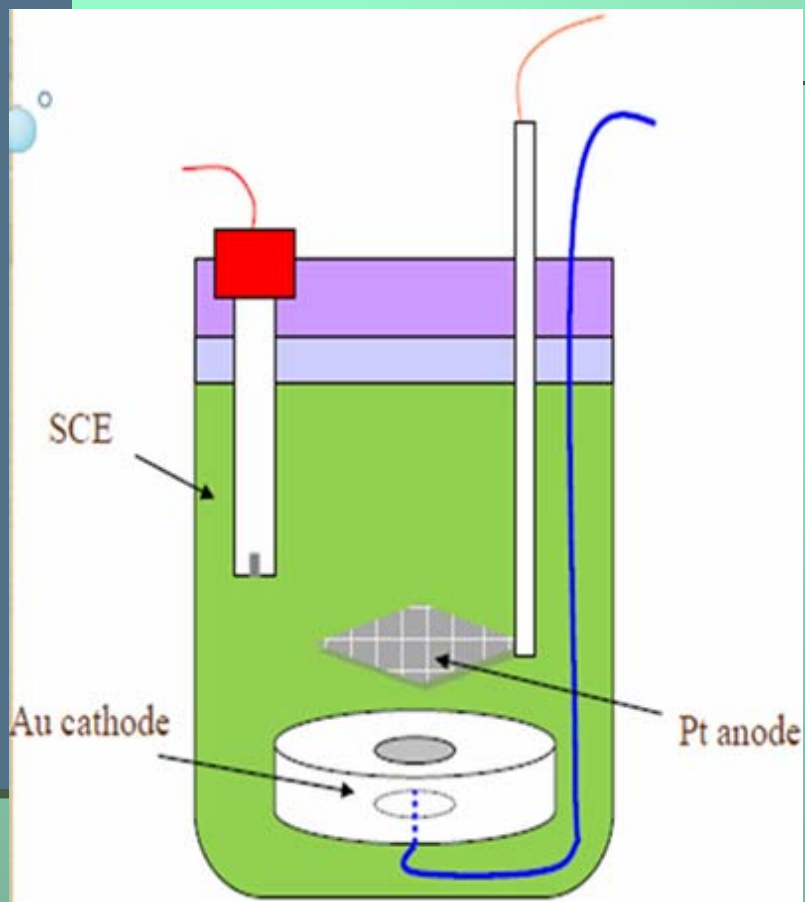
Плазменное  
напыление слоя  
золота для  
обеспечения  
электронной  
проводимости



Внешний вид мембран после  
напыления слоя золота



## Ячейка для осаждения



Ячейка для  
электроосаждения

### Состав электролита:

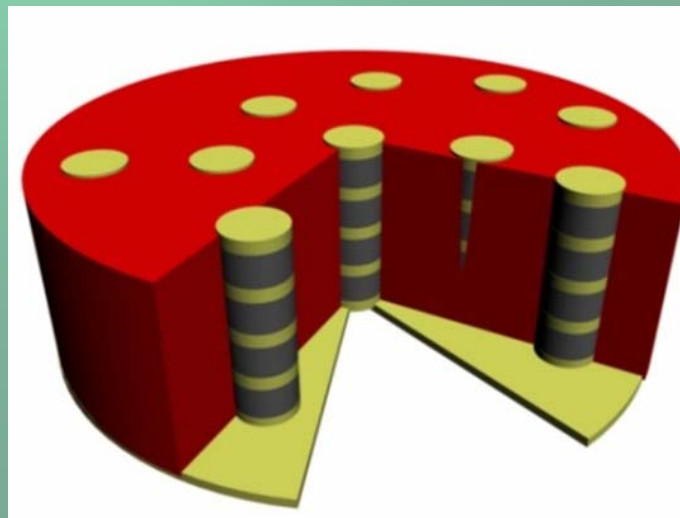
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.15 M

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.10 M

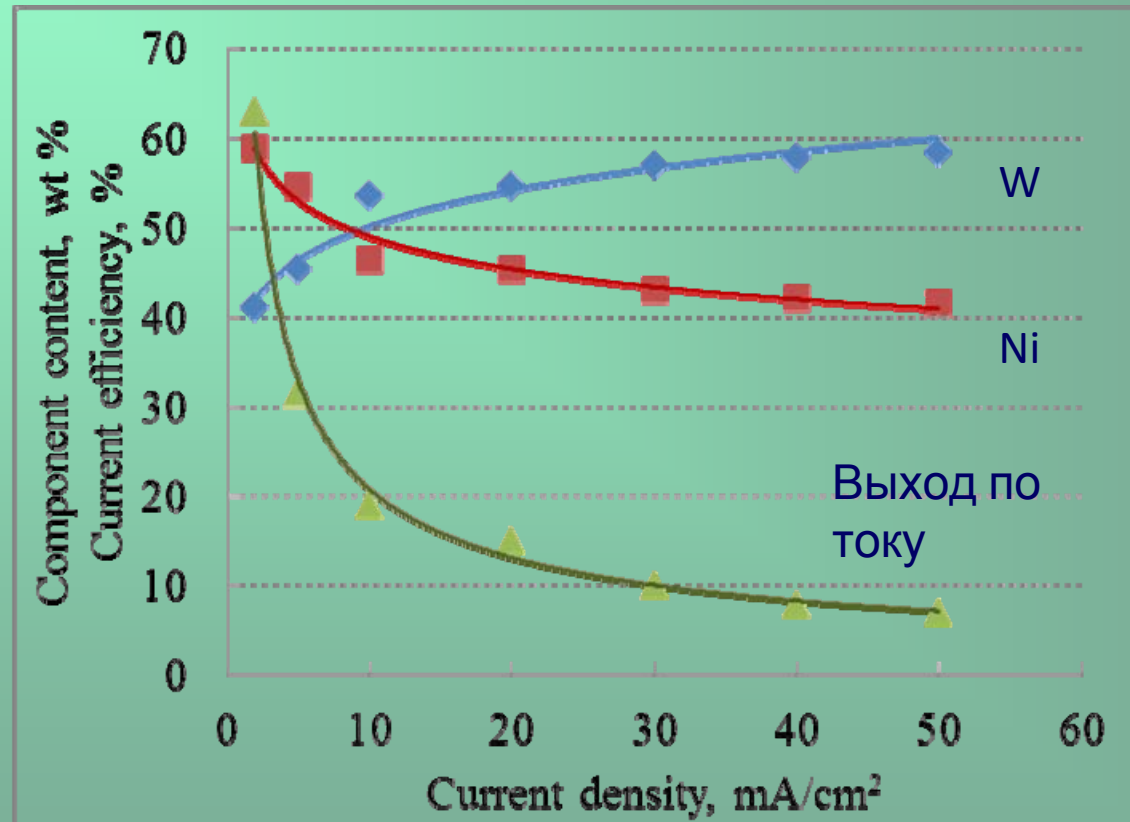
$\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.375 M

$\text{H}_3\text{BO}_3$  1.00 M

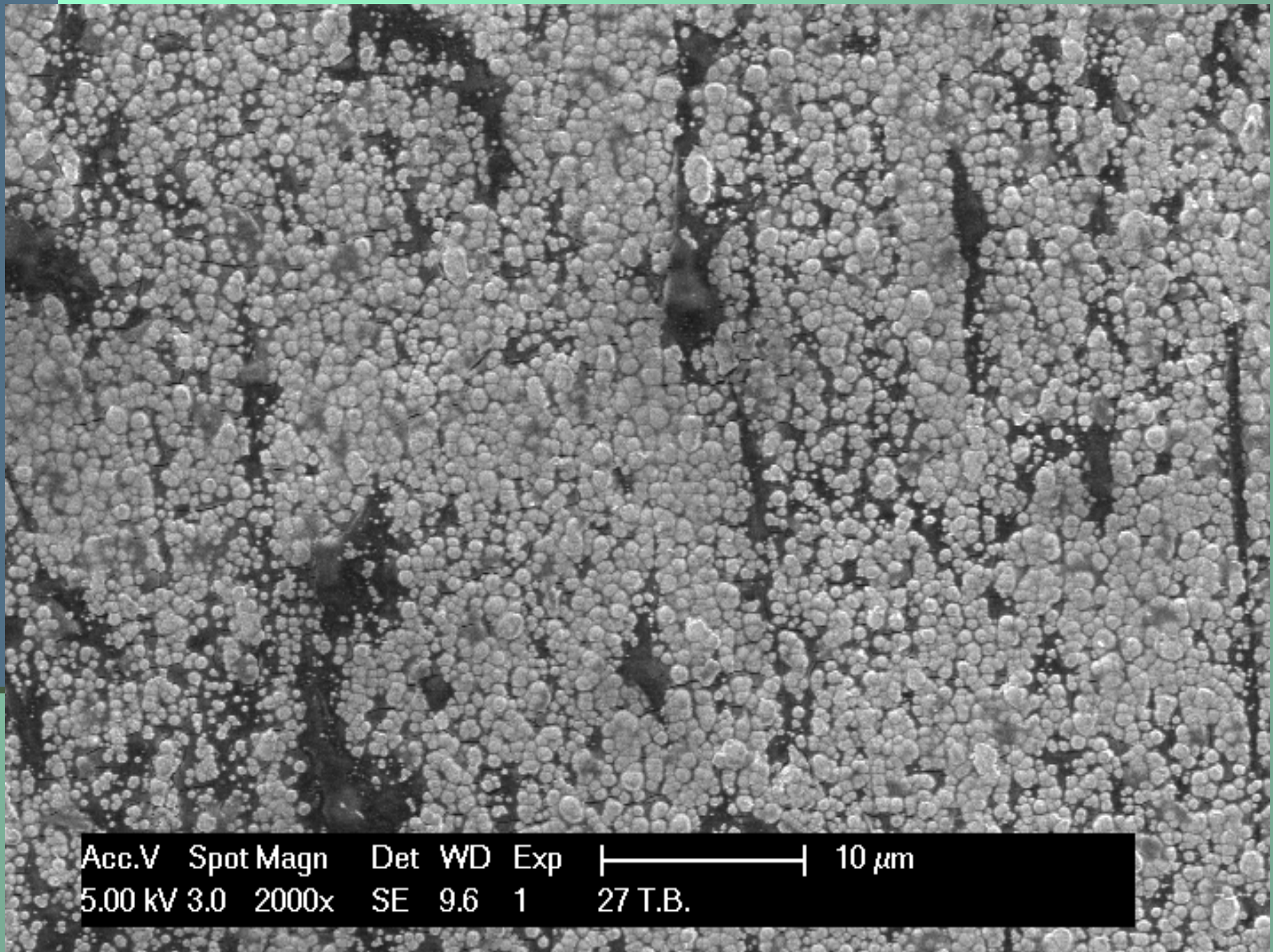
NaOH/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  for pH 7.0



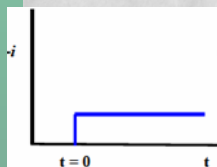
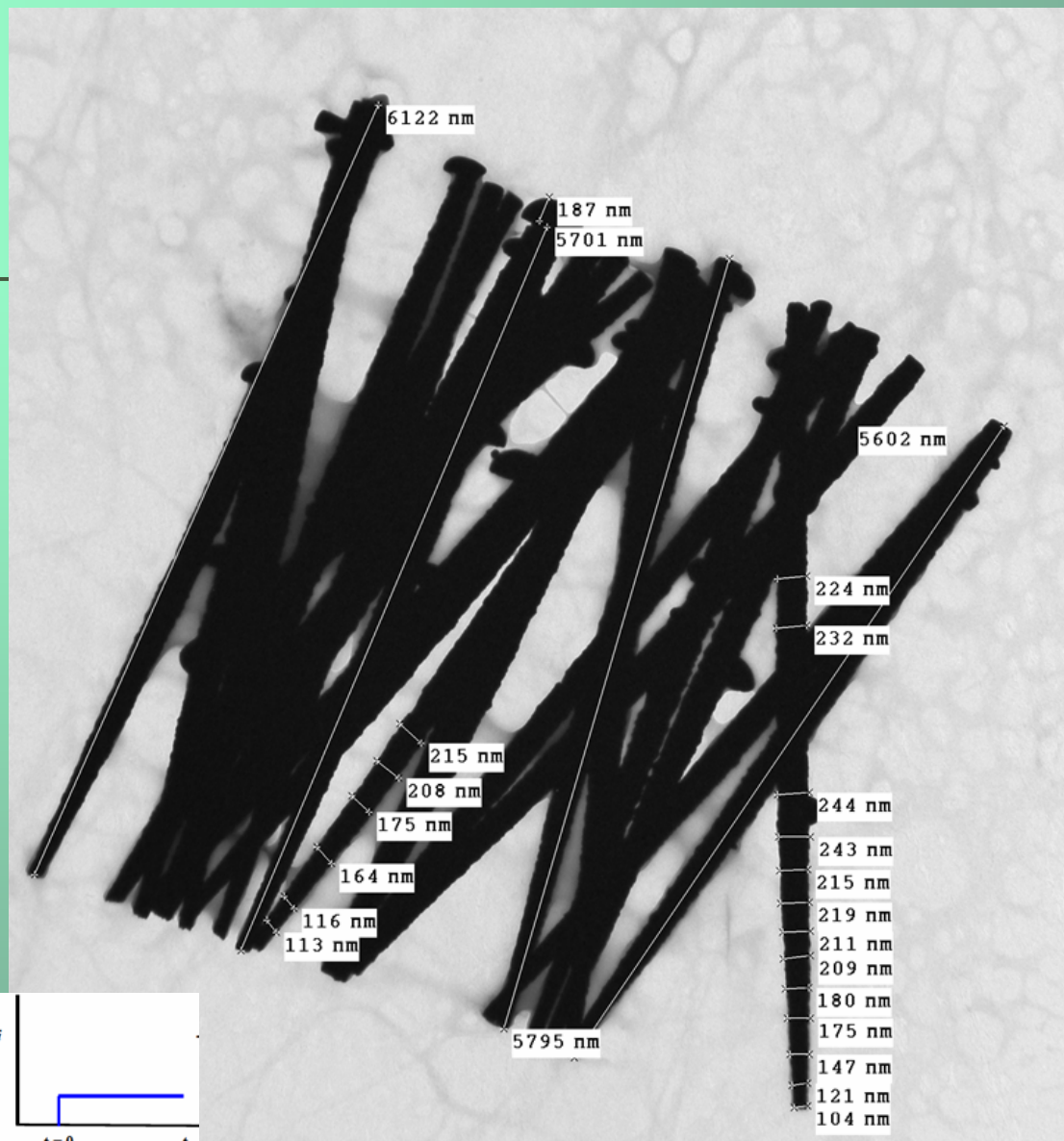
# Режимы поляризации







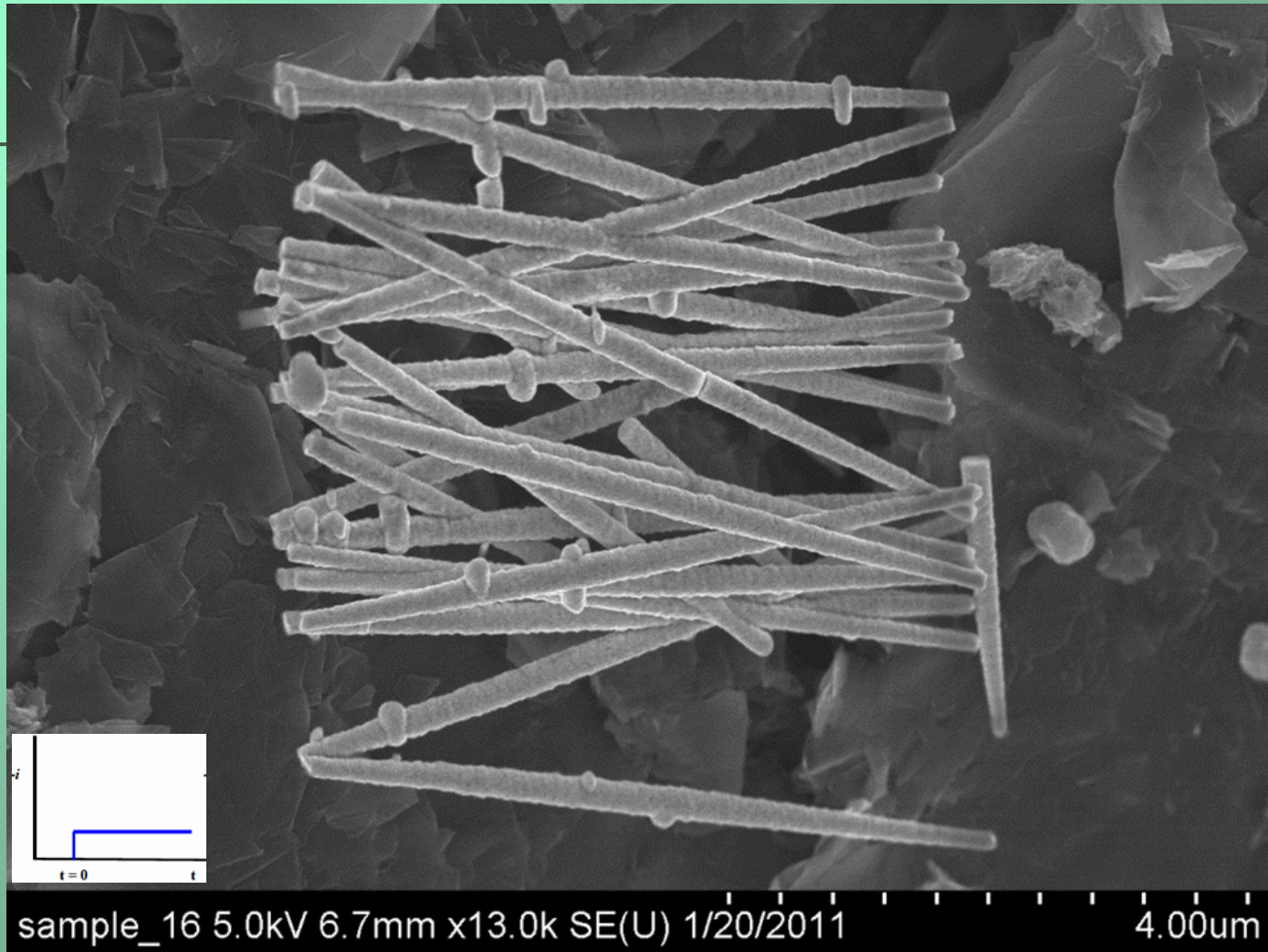
Acc.V Spot Magn Det WD Exp |-----| 10  $\mu$ m  
5.00 kV 3.0 2000x SE 9.6 1 27 T.B.

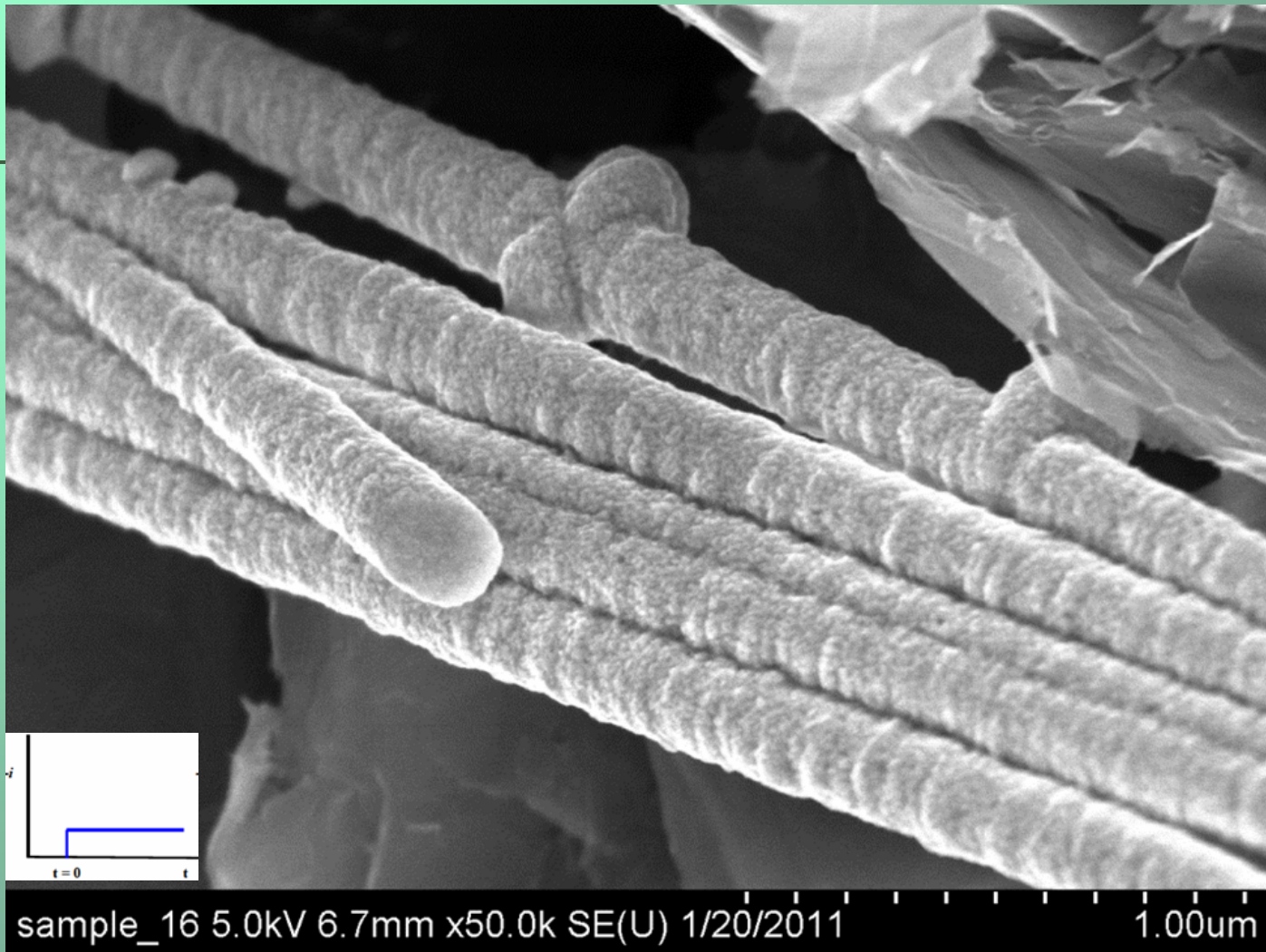


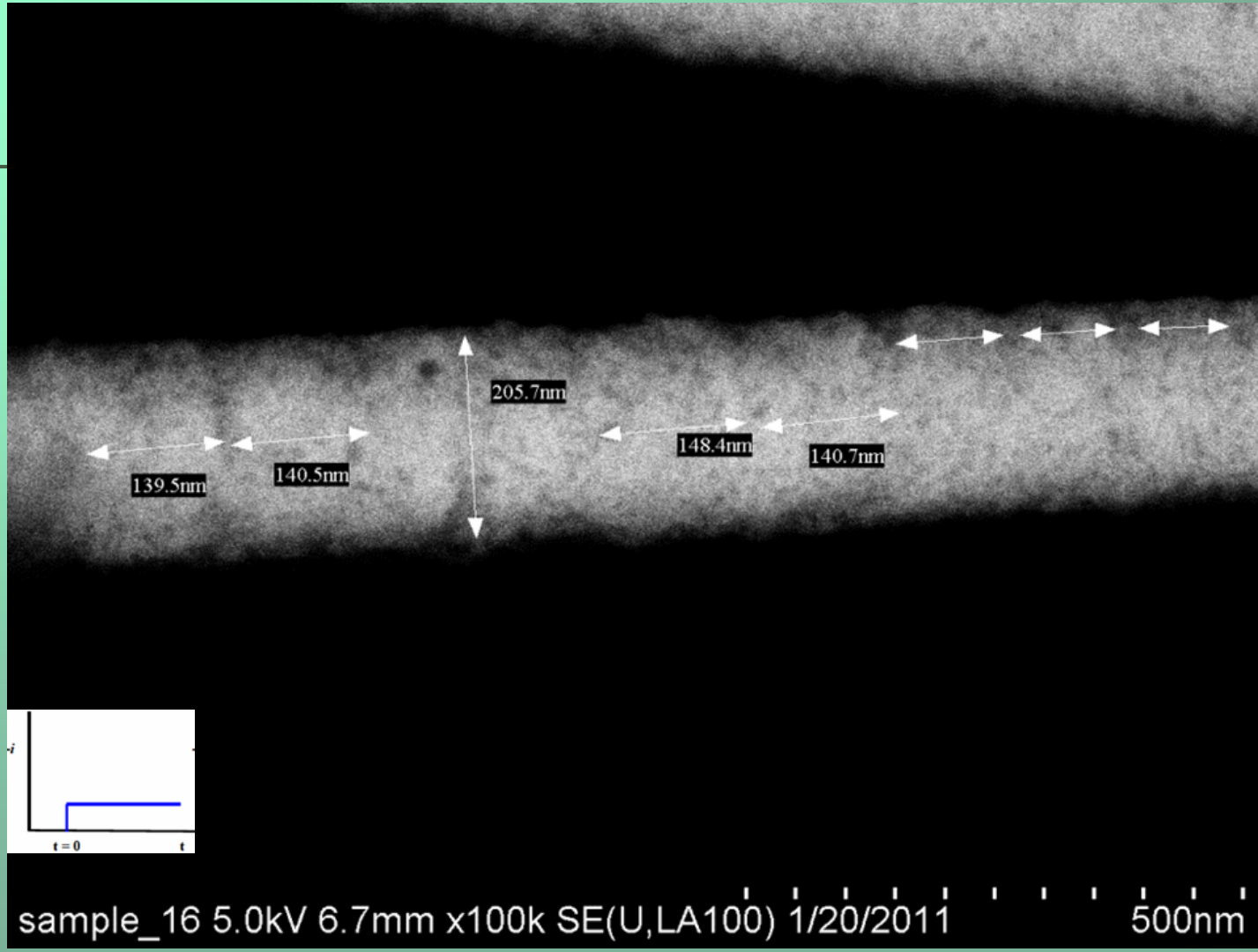
December 2 2010.003a.tif  
 NiW nanowire  
 Sample 16  
 Print Mag: 21700x @ 7.0 in

500 nm  
 HV=80.0kV  
 Direct Mag: 4000x  
 NU EM Facility



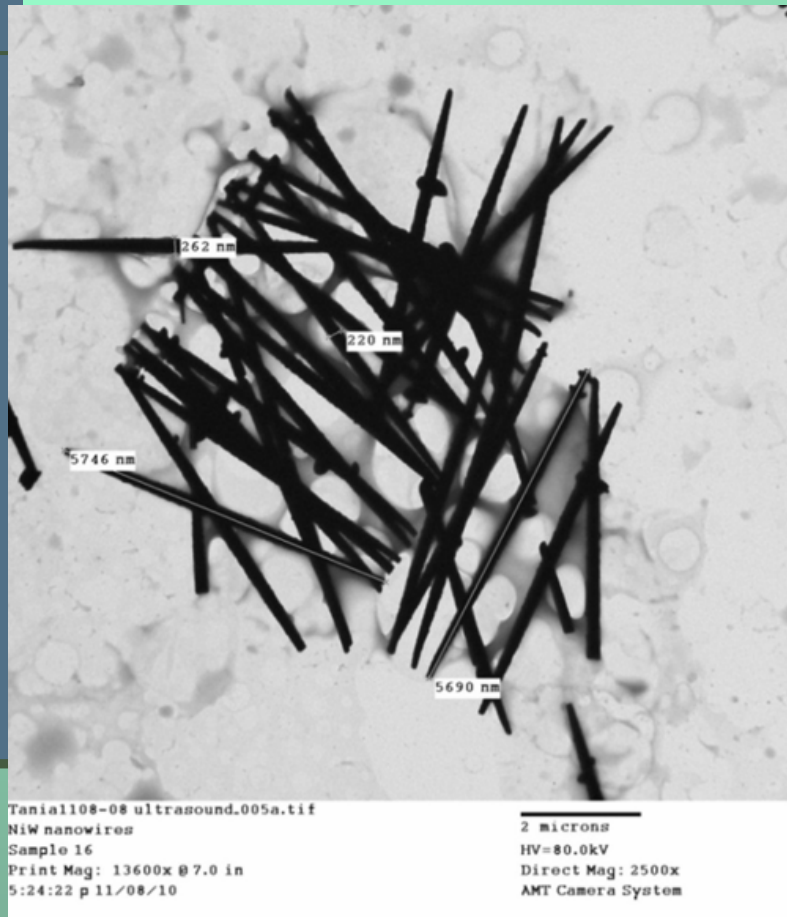




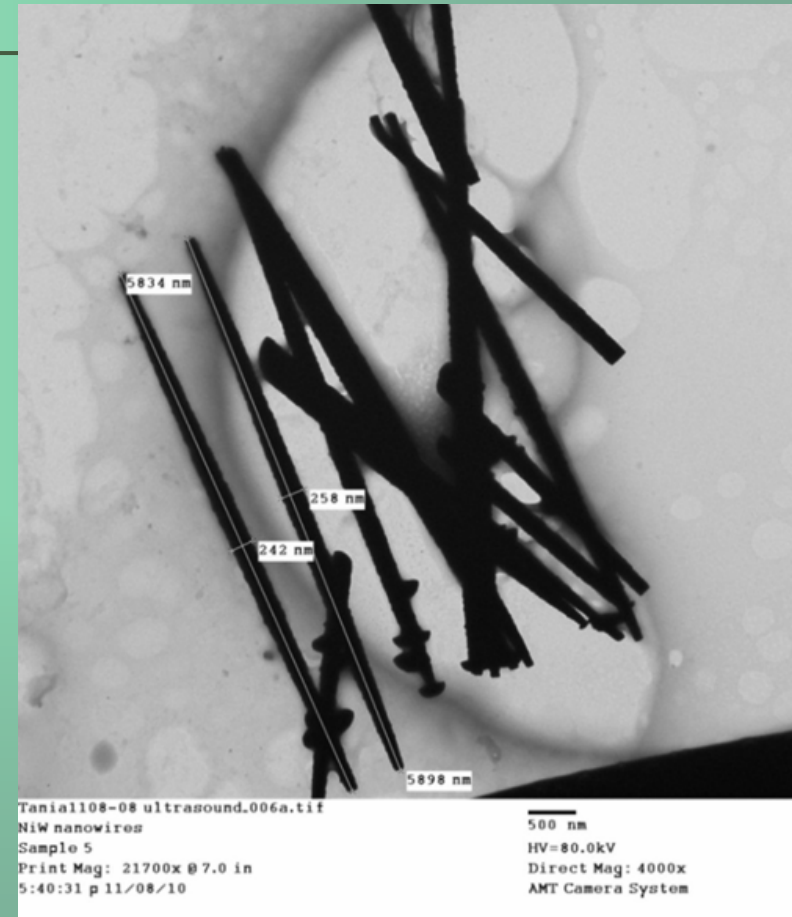




# Нанонпроволоки после обработки ультразвуком

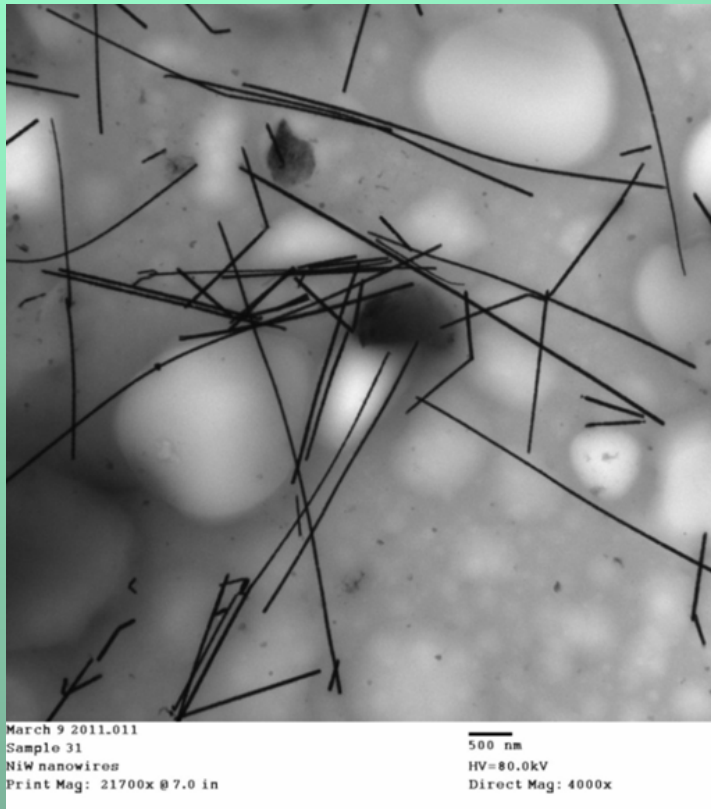


Осажденные на постоянном токе

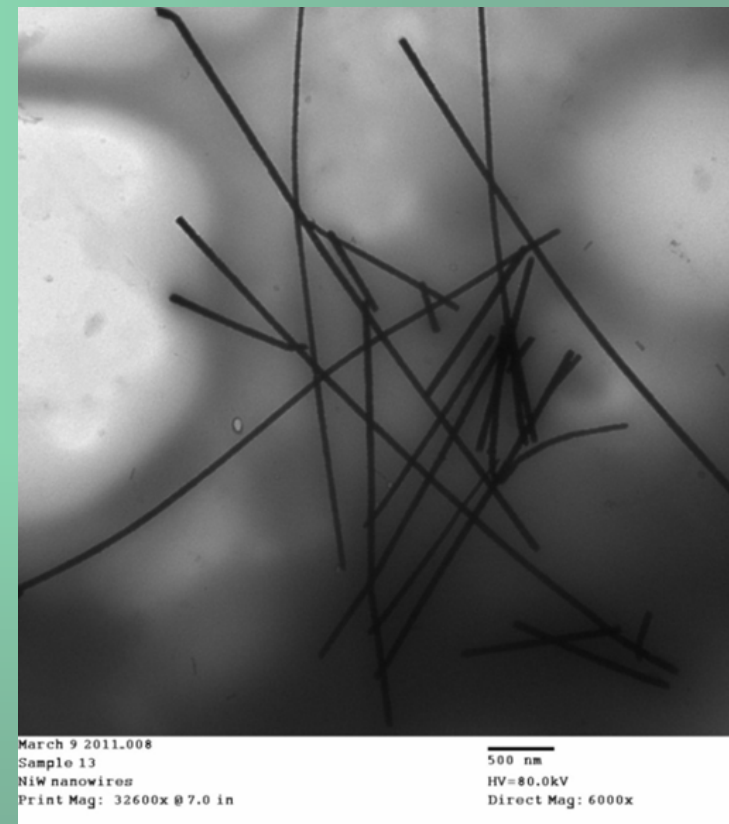


Осажденные импульсным током

## Нанонпроволоки после обработки ультразвуком



Осажденные на постоянном токе



Осажденные импульсным током

**Дякуємо за увагу**

**Thank you for attention**