

*Ю.І. САЧАНОВА, М.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Т.О. НЕНАСТИНА, В.О. ПРОСКУРИНА*

### **ВАРІЮВАННЯ РЕЖИМІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ – УНІВЕРСАЛЬНИЙ МЕТОД КЕРУВАННЯ СКЛАДОМ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИВІВ**

Доведено можливість електросинтезу і керування складом гальванічних покриттів сплавами на основі металів групи феруму з тугоплавкими металами, зокрема молібденом, з комплексного цитратного електроліту шляхом варіювання режимів електролізу. Встановлено, що постійним струмом формуються покриття з вищим вмістом кисню, зокрема, в означених покриттях фіксується більше оксидів молібдену порівняно з нанесеними уніполярним імпульсним електролізом. В останньому випадку вміст кисню на виступах і в западинах значно менший і становить 21 ат. % і 25 ат. %, відповідно. Показано, що при імпульсному електролізі вміст металевої форми молібдену вищий за рахунок відновлення оксидів молібдену проміжних ступенів окиснення ад-атомами водню, що утворюються в парціальній катодній реакції. Відновлення відбувається внаслідок спілловер-ефекту, реалізація якого найбільш ефективна впродовж паузи імпульсного струму. Обґрунтовано формування оксидної фази допанта безпосередньо в процесі електролізу без введення в електроліт як другої фази. Залежно від повноти перебігу цього процесу створюються умови для формування металевого покриття тернарним сплавом або металоксидним композитом, друга фаза якого складається з оксидів молібдену в проміжному ступені окиснення, тобто утворюється безпосередньо в електродному процесі. За результатами атомно-силової мікроскопії встановлено, що покриття, синтезовані в гальваностатичному режимі, можуть бути класифіковані як композитні електролітичні матеріали, тоді як катодний осад, отриманий нестаціонарним електролізом, можна віднести до металевих. Покриття, отримані в імпульсному режимі, характеризуються меншою поруватістю. Визначено вільну енергію поверхні для металевих і композитних покриттів, значення якої становлять 127,74 мДж/м<sup>2</sup> та 118,10 мДж/м<sup>2</sup>. Тестуванням електрокаталітичних властивостей тернарних сплавів Fe–Co–Mo в реакції електролітичного виділення водню отримано високі значення густини струму обміну водню як для металевих, так і композитних покриттів.

**Ключові слова:** композитні покриття, металеві покриття, електроліз, спілловер-ефект, молібден, вільна енергія поверхні, каталітична активність, реакція виділення водню

*Ю. И. САЧАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, Т. А. НЕНАСТИНА, В. О. ПРОСКУРИНА*

### **ВАРЬИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Доказана возможность электросинтеза и управления составом гальванических покрытий сплавами на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, в частности молибденом, из комплексного цитратного электролита путем варьирования режимов электролиза. Установлено, что постоянным током формируются покрытия с высоким содержанием кислорода, в частности, в указанных покрытиях фиксируется больше оксидов молибдена в сравнении с нанесенными уніполярным імпульсним електролізом. В последнем случае содержание кислорода на выступах и в западинах значительно меньше и составляет 21 ат. % и 25 ат. %, соответственно. Показано, что при імпульсному електролізі содержание металлической формы молибдена выше в результате восстановления оксидов молибдена промежуточных степеней окисления ад-атомами водорода, которые образуются в парциальной катодной реакции. Восстановление происходит вследствие спілловер-ефекта, реалізація котрого найбільш ефективна в течение паузы імпульсного тока. Обосновано формирование оксидной фазы допанта непосредственно в процессе электролиза без введения в электролит как второй фазы. В зависимости от полноты протекания этого процесса создаются условия для формирования металлического покрытия тернарными сплавами или металоксидными композитами, вторая фаза которого состоит из оксидов молибдена промежуточных степеней окисления, то есть образуется непосредственно в электродном процессе. По результатам атомно-силового микроскопии установлено, что покрытия, синтезированные в гальваностатическом режиме, могут быть классифицированы как композитные электролитические материалы, тогда как катодный осадок, полученный нестаціонарним електролізом, можно отнести к металлическим. Покриття, отримані в імпульсному режимі, характеризуються меншею пористістю. Рассчитана свободная энергия поверхности для металлических и композитных покрытий, значения которой составляют 127,74 мДж/м<sup>2</sup> и 118,10 мДж/м<sup>2</sup>. Тестированием электрокаталитической активности тернарных сплавов Fe–Co–Mo в реакции электролитического выделения водорода получены высокие значения плотности тока обмена водорода как для металлических, так и композитных покрытий.

**Ключевые слова:** композитные покрытия, металлические покрытия, электролиз, спілловер-ефект, молібден, свободная энергия поверхности, каталітическая активність, реакция выделения водорода

### **YU. I. SACHANOVA, N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', T. A. NENASTINA, V. O. PROSKURINA ELECTROLYSIS MODES VARIATION AS A UNIVERSAL METHOD FOR CONTROL THE ELECTROLYTIC COATING COMPOSITION**

The possibility of electrosynthesis and control of the composition of galvanic coatings by alloys based on metals of the iron group with refractory metals, in particular molybdenum, from a complex citrate electrolyte by varying the electrolysis modes has been proved. It has been established that coatings with a high oxygen content are formed by direct current, namely, more molybdenum oxides are fixed in these coatings in comparison with coatings used in unipolar pulsed electrolysis. In the latter case, the oxygen content on the protrusions and depressions is much lower and is respectively 21 at. % and 25 at. %. It was shown that during pulsed electrolysis, the content of the metal form of molybdenum is higher as a result of the reduction of molybdenum oxides with intermediate oxidation levels by hydrogen ad-atoms, which are formed in the partial cathodic reaction. The reduction occurs due to the spillover effect, the implementation of which is most effective during a current interruption. The formation of the oxide phase of inclusions directly during electrolysis without introducing it into the electrolyte as a second phase is justified. Depending on the completeness of this process, conditions are created for the formation of a metal coating from ternary alloys or metal oxide composites, the second phase of which consists of molybdenum oxides of an intermediate oxidation state, that is, a process is formed directly in the electrode. According to the results of atomic force microscopy, it was found that coatings synthesized in the galvanostatic mode can be classified as composite electrolytic materials, and the cathode deposit obtained as a result of unsteady electrolysis can be attributed to metal. The doped coatings obtained in a pulsed

© Ю.І. Сачанова. М.Д. Сахненко. М.В. Вель. Т.О. Ненастіна. В.О. Проскуріна. 2020

mode are characterized by lower porosity. The surface free energy for metal and composite coatings was calculated, the values of which are 127.74 mJ/m<sup>2</sup> and 118.10 mJ/m<sup>2</sup>. When testing the electrocatalytic activity of Fe-Co-Mo ternary alloys in the reaction of electrolytic hydrogen evolution, high values of the hydrogen exchange current density were obtained both for metal and composite coatings.

**Keywords:** composite coatings, metal coatings, electrolysis, spillover effect, molybdenum, surface free energy, catalytic activity, reaction of hydrogen evolution.

### Вступ.

В поточний час висуюються чіткі вимоги до процесів синтезу матеріалів, які використовуються для надання важливих характеристик поверхні деталей. Вирішення таких питань можливе за умов покращення стану поверхні шляхом нанесення на поверхню виробів покриттів з чітко визначеними властивостями [1–7]. Серед розмаїття способів формування поверхневих шарів особливе місце посідає нанесення електролітичних покриттів сплавами, яке вбачається найбільш економічним способом та має ряд переваг, головними з яких є можливість отримання тонкошарових покриттів з заданими експлуатаційними характеристиками [4–7]. Особливий інтерес привертають металеві системи на основі перехідних металів з тугоплавкими, зокрема молібденом елементами [5, 8, 9]. Аналіз науково-технічної інформації свідчить, що саме такі системи характеризуються високими експлуатаційними характеристиками. Значний інтерес саме до цих сплавів пов'язаний з їхнім значним теоретичним та практичним потенціалом.

Іншим способом підвищення споживчих властивостей покриттів може бути введення до складу металевої матриці легувальних компонентів [10–17], на кшталт оксидних сполук, внаслідок чого відбувається формування металоксидних композицій варійованого складу. Можна вважати, що керування останнім дозволить як прогнозувати властивості покриттів, так і поширити сфери їхнього застосування. Але за такого підходу головною проблемою залишається введення другої фази до складу електроліту, його стабілізація та контроль і коригування складу. Розв'язання означеної проблеми вбачається нами в такій організації електрохімічного синтезу, коли оксидна фаза може бути синтезована безпосередньо в процесі електролізу.

**Методика експерименту.** Покриття системи Fe-Co-Mo формували з комплексного цитратного електроліту [18], який готували з реактивів кваліфікації “х.ч.” і “ч.д.а.”: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (ГОСТ 9485); CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (ГОСТ 4462); Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (ГОСТ 10931); Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (ГОСТ 22280); Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ГОСТ 4166); H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ГОСТ 9656). Як підкладку застосовували мідну стрічку марки М0. Електроосадження тернарних сплавів у гальваностатичному режимі здійснювали за допомогою джерела постійного струму Б5-47. Формування в імпульсному режимі проводили з використанням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. В процесі електролізу використовували комірку стандартного зразка для електрохімічних вимірювань ЯСЕ-2 (ТУ 25-05). Модифікований варіант для проведення експериментів у лабораторних умовах являв собою циліндричну комірку, облаштовану трьома входами зі стандартними шліфами – для робочого електрода, на поверхню яко-

го нанесено синтезований електродний матеріал, допоміжного та електрода порівняння.

Візуальний аналіз поверхні електроосаджених покриттів в лабораторних умовах проводили за допомогою оптичного мікроскопу марки МБС-9. Топографію поверхні вивчали методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням мікроскопа NT-206. Хімічний склад одержаних покриттів визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ).

При вимірюванні значень вільної енергії поверхні використовували метод сидячої краплі, за яким крайовий кут змочування залежить від значень поверхневих натягів на межах розподілу трьох фаз.

Тестування каталітичної активності покриттів, сформованих за різних режимів та встановленого складу, проводили в розчинах відмінної кислотності.

**Результати та їх обговорення.** Покриття, нанесені як постійним так, і уніполярним імпульсним струмом, характеризуються щільною поверхнею та притаманним металевим блиском [19]. Але різниця режимів безсумнівно впливає на склад синтезованих покриттів. На нашу думку, не лише вміст сплавотвірних компонентів, а й неметалевих складових, зокрема, кисню, має безпосередній вплив на характер поверхні. Враховуючи кількість останнього в покриттях можна, з високим ступенем імовірності, прогнозувати властивості, а відтак і поведінку покриттів залежно від умов експлуатації.

Дослідження морфології тернарних сплавів заліза, кобальту і молібдену здійснювали на зразках, сформованих в гальваностатичному та імпульсному режимах, витриманих не менше доби в лабораторних умовах за температури 20±1 °С, а також сталій вологості приміщення. Витримку зразків протягом доби здійснювали через кілька причин. По-перше, з метою максимально наблизити умови використання покриттів до технологічного процесу на виробництві та, подруге, з метою завершення релаксаційних процесів структуроутворення. Аналіз поверхневого шару синтезованих покриттів із прогнозованими відмінностями у морфології показав різний склад компонентів на виступах та в упадинах покриттів, що підтверджує наші припущення щодо впливу кисню на склад та структуру покриттів [20].

За результатами атомно-силової мікроскопії було встановлено нерівномірний розподіл компонентів по поверхні покриттів, отриманих в гальваностатичному режимі при густині струму 3 А/дм<sup>2</sup>. Так, через відновлення молібдат-іону до проміжних оксидів і металевої фази молібдену на виступах рельєфу зафіксовано пе-

реважно наявність металевого молібдену, тоді як в упадинах зареєстровано суттєве збільшення вмісту кисню за рахунок включення у покриття проміжних оксидів тугоплавкого компоненту. Покриття характеризуються шорсткою поруватою поверхнею, що безсумнівно є результатом паралельного виділення водню, а також включенням високої кількості кисню до складу. За таких умов електролізу вміст тугоплавкого компоненту зафіксовано в інтервалі 24,5–27 ат.%, тоді як кількість кисню знаходиться в межах 3335 ат.%. Такі усереднені значення концентрації кисню, який входить до складу частинок оксидів молібдену в проміжних ступенях окиснення, є підставою вважати металоксидні покриття Fe-Co-MoO<sub>x</sub> композитними матеріалами.

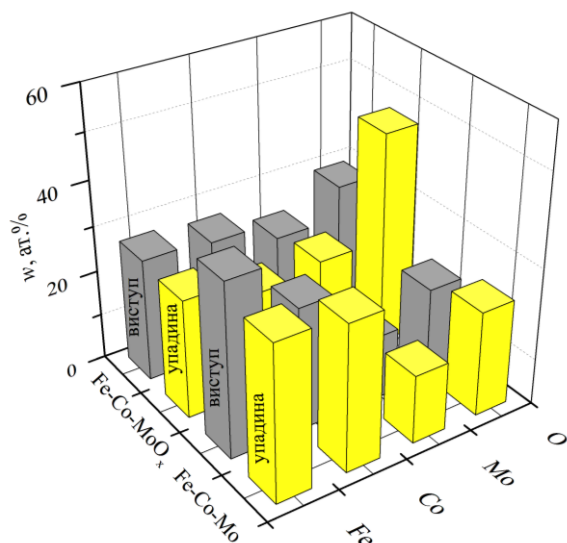


Рисунок 1 – Склад покриттів Fe-Co- MoO<sub>x</sub>, нанесених в гальваностатичному режимі струмом  $i = 3 \text{ A/дм}^2$ , та Fe-Co-MoO імпульсним електролізом;  $i = 3 \text{ A/дм}^2$ ,  $t_i / t_n = 5 \text{ мс} / 10 \text{ мс}$ . Тривалість електролізу 20 хв.

Дослідженням складу покриттів, сформованих уніполярним імпульсним струмом встановлено зменшення кількості кисню, що пов'язано з відновленням тугоплавкого компоненту не тільки внаслідок електрохімічної стадії, а й в хімічній стадії адсорбованими ад-атомами водню, перебіг якої активно відбувається впродовж паузи. Вміст кисню зменшується як на виступах, так і в упадинах – до 21 та 25 ат.%, відповідно. Внаслідок більш повного перебігу хімічної стадії такі покриття характеризуються меншою кількістю пор [19, 20].

Отримані результати, а саме відмінний вміст металеві фази та частинок оксидів молібдену, склали підґрунтя для віднесення покриттів, отриманих з одного електроліту, але за різних режимів, до двох груп. Катодний осад, синтезований при поляризації постійним струмом, який характеризується високим вмістом кисню і меншим вмістом легувального компоненту, віднесено до композитних покриттів. Тоді як покриття, отримані імпульсним електролізом, що містять більшу частку металевого молібдену та помітно меншу кількість кисню, можуть бути класифіковані як ме-

талеві покриття. На підставі цього можна очікувати відмінності і у характері поверхні катодних матеріалів, зокрема різницю у значеннях вільної енергії поверхні (ВЕП).

Відомо, адсорбція іонів кисню на поверхні покриттів, які витісняють еквівалентну кількість вільних поверхневих електронів металів, призводить до формування пасиваційного бар'єру, який суттєво зменшує значення вільної енергії поверхні покриттів. Для композитних і металевих покриттів характерними є високі значення полярної складової ВЕП, що свідчить про полярність поверхні. Так, дисперсійна складова для композитів Fe-Co-MoO<sub>x</sub> становить 126,07 мДж/м<sup>2</sup>, тоді як для металевих сягає 115,35 мДж/м<sup>2</sup>. Значення полярної складової для Fe-Co-Mo дорівнює 1,66 мДж/м<sup>2</sup>, що майже в півтора рази менше, ніж для Fe-Co-MoO<sub>x</sub> 2,85 мДж/м<sup>2</sup>. Значення вільної енергії поверхні покриттів Fe-Co-Mo дорівнює 127,74 мДж/м<sup>2</sup> та перевищує значення ВЕП для мідної основи (60,07 мДж/м<sup>2</sup>). Радикальна відмінність обумовлена вищими значеннями ВЕП сплавотвірних компонентів. Для покриттів металоксидним композитом Fe-Co-MoO<sub>x</sub> отримані дещо менше, у порівнянні з металевим осадом, значення вільної енергії поверхні, яка дорівнює 118,10 мДж/м<sup>2</sup>, що є наслідком вищого вмісту кисню в його структурі.

Враховуючи вплив відмінностей у складі на параметри поверхні покриттів сплавами і композитами, було досліджено їх електрокаталітичні властивості в реакції виділення водню в розчині електролітів різної кислотності. Тестування електролітичних покриттів, отриманих постійним, так і імпульсним уніполярним струмом, проводили для осадів із різним вмістом компонентів. За результатами аналізу вольтамперограм було визначено коефіцієнти Тафеля, за якими розраховували густину струму обміну (табл. 1). На підставі результатів тестування встановлено високі значення густини струму обміну в реакції виділення водню на тернарних сплавах системи Fe-Co-Mo(MoO<sub>x</sub>) як в лужному, так і кислому середовищах. Наявну відмінність у поведінці металевих і металоксидних композитів можна пояснити впливом декількох чинників, серед яких, на наш погляд, найбільш значущими були наступні. По-перше, це різний вміст тугоплавкого компонента, який, що відомо, не є індивідуально каталітично активним електродним матеріалом означеної реакції, на відміну від інших сплавотвірних компонентів. По-друге, коефіцієнт  $a$  знижується в процесі розвинення поверхні електродних матеріалів [21] та при вивільненні їх від поверхневих оксидів [22, 23], що сприяє встановленню інших значень для металевих сплавів відносно композитних осадів. Електрокаталітична поведінка покриттів із відмінним співвідношенням сплавотвірних компонентів може також бути пояснена різним співвідношенням інтерметалевих сполук [24, 25], наявністю відновленого або до металевого стану, або проміжного оксиду молібдену, а також підвищеною адсорбцією атомарного водню на поверхні молібденвмісної фази в покритті.

Таким чином, за результатами тестування електрокаталітичних властивостей тернарних сплавів

Fe–Co–Mo(MoO<sub>x</sub>) отримано високі значення густини струму обміну водню як для металевих, так і компо-

зитних покриттів порівняно із значеннями, що характерні для окремих сплавотвірних компонентів.

Таблиця 1 – Електрокаталітичні характеристик композитних Fe–Co–MoO<sub>x</sub> і металевих Fe–Co–Mo покриттів в реакції виділення водню

| Тип покриття | $\omega(M)$ , ат. %           | Кислотність середовища |          |                                   |          |          |                                   |          |          |                                   |
|--------------|-------------------------------|------------------------|----------|-----------------------------------|----------|----------|-----------------------------------|----------|----------|-----------------------------------|
|              |                               | pH 3                   |          |                                   | pH 5,5   |          |                                   | pH 9,5   |          |                                   |
|              |                               | $-a$ , В               | $-b$ , В | $-\lg i_H^0$ [A/cm <sup>2</sup> ] | $-a$ , В | $-b$ , В | $-\lg i_H^0$ [A/cm <sup>2</sup> ] | $-a$ , В | $-b$ , В | $-\lg i_H^0$ [A/cm <sup>2</sup> ] |
| Композитні   | Fe – 31<br>Co – 31<br>Mo – 38 | 0,84                   | 0,26     | 3,20                              | 0,94     | 0,25     | 3,76                              | 0,46     | 0,14     | 3,28                              |
|              | Fe – 51<br>Co – 36<br>Mo – 13 | 0,68                   | 0,24     | 2,83                              | 0,48     | 0,20     | 2,40                              | 1,00     | 0,24     | 4,1                               |
| Металеві     | Fe – 45<br>Co – 37<br>Mo – 18 | 0,74                   | 0,21     | 3,52                              | 0,79     | 0,22     | 3,60                              | 0,52     | 0,16     | 3,25                              |
|              | Fe – 51<br>Co – 45<br>Mo – 14 | 0,78                   | 0,23     | 2,8                               | 0,50     | 0,21     | 2,39                              | 0,86     | 0,22     | 3,9                               |

### Висновки.

1. Застосуванням гальваностатичного та імпульсного електролізу отримані покриття тернарним сплавом системи Fe–Co–Mo з щільною поверхнею і притаманним металевим блиском. При цьому встановлено вищий вміст молібдену у складі покриттів, синтезованих імпульсним електролізом. Покриття, сформовані постійним струмом характеризуються вищим вмістом кисню в упадинах і на виступах, порівняно з іншим режимом. Такі відмінності у складі покриттів пояснюються перебігом впродовж паузи хімічної реакції відновлення проміжних оксидів молібдену ад-атомами водню внаслідок реалізації спілловвер-ефекту. На підставі результатів стосовно вмісту оксигену, покриття, отримані з комплексних цитратних електролітів постійним струмом і імпульсним струмом можна класифікувати як композитні та металеві.

2. Встановлено, що значення вільної енергії поверхні металевих покриттів і композитів становлять 127,74 мДж/м<sup>2</sup> і 118,10 мДж/м<sup>2</sup>, відповідно. ВЕП поверхні композитів Fe–Co–MoO<sub>x</sub> нижча за ВЕП металевого сплаву Fe–Co–Mo завдяки більшому вмісту кисню в його структурі, внаслідок чого покриття композитами є хімічно стійкішими. Крім того, покриття системи Fe–Co–Mo(MoO<sub>x</sub>) характеризуються як гідрофобні.

3. Досліджено електрокаталітичну активність покриттів системи Fe–Co–Mo в катодних реакціях виділення водню з лужних і кислих середовищ, яка внаслідок реалізації синергетичного ефекту вища порівняно із індивідуальними металами. Отримані значення густини струму обміну реакції виділення водню на композитних покриттях в усіх модельних розчинах вище, ніж для металевих покриттів.

### References (transliterated)

1. Podlaha E., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, № 144 (5), pp. 1672-1680.

- Electrodeposition FeCoNi thin film for magnetic-MEMS device. Yoo B.Y., Hernandez S.C., Park D.-Y. et al. *J. Electrochemical Acta*, 2001, Vol. 51, № 28, pp. 6217-6612.
- Bouhouch L., Fadel M. Magnetic properties of the electrolytic alloys Ni–Fe. *J. Physica Status Solidi*, 2006, Vol. 3, № 9, pp. 3253-3256.
- Toneguzzo Ph., Viau G., Acher O. et al. CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. *J. Materials Science*, 2000, Vol. 35, № 15, pp. 3767-3784.
- Fukushima H., Akiyama T., Akagi S. et al. Role of iron-group metals in the induced-codeposition of molybdenum from aqueous solution. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1979, Vol. 20, № 7, pp. 358-364.
- Zhang Y., Ivey D.G. Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, Vol. 204, pp. 171-178.
- Gómez E., Pellicer E., Vallés E. Electrodeposited cobalt+copper thin films on ITO substrata. *J. of Electroanalytical Chem*, 2001, Vol. 517, № 1–2, pp. 63-68.
- Srivastava M., Anandan C., William Grips V.K. Ni–Mo–Co ternary alloy as a replacement for hard chrome. *App. Surf. Science*, 2013, Vol. 285, pp. 167-174.
- Ramesh L., Sheshadri B.S., Mayanna S.M. Electrolytic preparation and characterization of Ni–Fe–Mo alloys: cathode materials for alkaline water electrolysis. *Int. J. of Energy Research*, 1999, Vol. 23, № 10, pp. 919-924.
- Гузун М.В., Бобанова Ж.И., Вида-Симити И. и др. Структура, физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных покрытий на основе железа и его сплавов. *Электронная обработка материалов*, 2006, № 5, С. 20-27.
- Bakhit B., Akbari A., Nasirpour F. et al. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 307, pp. 351-359.
- Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amiruloeva N. V. Kinetics of Electrodeposition of Ni-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, № 5, pp. 494-499.
- Данилов Ф.И., Проценко В.С., Скар Ю.Е. Электрохимический синтез и свойства композиционных покрытий на основе переходных металлов. *Вопросы химии и химической технологии*, 2015, № 2, С. 25-45.
- Silkin, S.A., Belevskii, S.S., Gradinar', A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties. *Surface Engineering and Applied Electro-*

- chemistry*, 2010, Vol. 46, pp. 206-212.
15. Скнар И. В., Баскевич А. С., Скнар Ю. Е. Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов. *Вопросы химии и химической технологии*, 2011, № 4(2), С. 183-185.
  16. M. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Mater Sci*, 2017, Vol. 52, №5, pp.680-686
  17. Кунтий О.І. Гальванотехніка: монографія. – Львів: НУ «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.
  18. M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V. et al. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys. *Mater Sci*, 2016, Vol. 51, №5, pp 701–710.
  19. Sachanova Yu.I., Ved M.V., Ermolenko I.Yu. et al. Methods for controlling the composition and morphology of electrodeposited Fe–Mo and Fe-Co-Mo coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, Vol. 53, № 6, pp. 525–532.
  20. Yar-Mukhamedova G. Sh, Sakhnenko N. D., Ved' M. V., et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, Vol.213, 012019–6 p. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019
  21. Gennero M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: Re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes. *Electrochimica Acta*, 1998, Vol. 44, pp. 841-851.
  22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода – М.: Наука, 1988. – 240 с
  23. Кузнецов В.В., Калинина Л.А., Пшеничкина Т.В. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода. *Электрохимия*, 2008, Том 44, № 12, С. 1449-1457.
  24. Sachanova Yu.I., Yermolenko I.Yu., Ved M.V. et al. Refractory metals influence on the properties of Fe-Co-Mo(W) electrolytic alloys. *Materials Today: Proceeding*, 2019, Vol. 6, pp. 121-128.
  25. Yermolenko I.Y., 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, № 1, pp. 352. doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.

Надійшла (received) 16.03.2020

### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Сачанова Юлія Іванівна (Сачанова Юлия Ивановна, Sachanova Yuliya)** – Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", молодший науковий співробітник, Харків; тел.: ORCID: 0000-0003-1651-8704, e-mail: organick@ukr.net.

**Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: ORCID: 0000-0002-5525-9525, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

**Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: ORCID: 0000-0001-5719-6284, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Ненастіна Тетяна Олександрівна (Ненастина Татьяна Александровна, Tetiana Nenastina)** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

**Проскурин Валерія Олегівна (Проскурин Валерия Олеговна, Valeria Proskurina)** – кандидат технічних наук, асистент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-4215-4190; e-mail: vorproskurina@gmail.com.