

Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Савчук Олександра Олександрівна

УДК 544.654.2

## ДИСЕРТАЦІЯ

«Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних  
електролітів»

Спеціальність 02.00.05 – електрохімія

Галузь знань 102 – Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

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

\_\_\_\_\_ О. О. Савчук

Науковий керівник: Данилов Фелікс Йосипович, д.х.н., професор

Дніпро – 2018

## АНОТАЦІЯ

*Савчук О. О.* Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 «Електрохімія» (102 – Хімія). – ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, 2018.

Електроосадження композиційних покриттів є предметом особливого інтересу у зв'язку з тенденціями сьогодення щодо витіснення індивідуальних металевих покриттів наноструктурованими матеріалами, які мають більш широкий спектр властивостей. Так, досить поширеними являються композиційні покриття на основі нікелю. Вони мають значно кращі експлуатаційні характеристики порівняно з нікелем (твердість, зносостійкість, корозійна стійкість), крім того, можуть набувати нові властивості, наприклад, антифрикційні, магнітні та каталітичні.

В дисертаційній роботі проведено критичний аналіз літературних даних стосовно механізму формування та умов одержання композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю, зокрема Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> та Ni-P, їх властивостей та сфер застосування. За механізмом формування запропоновано виділяти композити, які утворюються при електроосадженні з суспензійних електролітів, осади, одержувані з істинних (однофазних) розчинів, в яких дисперсна фаза утворюється в приелектродному шарі з водорозчинних компонентів електроліту, покриття, в яких дисперсною фазою є хімічні сполуки металу матриці з компонентами електроліту, що піддаються хімічним перетворенням в процесі електролізу. Зазвичай, композиційні покриття Ni-TiO<sub>2</sub> та Ni-CeO<sub>2</sub> одержують електролізом суспензійних електролітів, що містять дисперсні частинки. Відомості про електроосадження покриттів Ni-CeO<sub>2</sub> із розчинів, які містять водорозчинну

сіль церій (III) носять епізодичний характер. Даних щодо електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із електролітів з розчинними солями титану в літературних джерелах не наведено. Покриття Ni-P можна віднести до композитів, сформованих металевою матрицею та її сполуками з продуктами відновлення водорозчинних прекурсорів.

Зазвичай, електроосадження композитів проводять із сульфатних, хлоридних та сульфаматних електролітів. Систематичні дані, що стосуються електроосадження покриттів Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> та Ni-P із екологічно безпечного метилсульфонатного електроліту відсутні.

З огляду на актуальність проблематики синтезу нових наноструктурованих матеріалів з широким спектром функціональних властивостей, важливою задачею є системне дослідження закономірностей їх одержання із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів. Вирішення поставленої задачі потребувало:

1) встановлення залежностей складу композитів Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> та Ni-P, одержаних із метилсульфонатних електролітів від умов електролізу;

2) встановлення кінетичних характеристик та механізму співосадження нікелю і фосфору;

3) визначення умов електролізу, що уможливають одержання композитів на основі нікелю із електролітів, які містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази;

4) встановлення кінетичних параметрів фотодеструкції органічного барвника на поверхні композиту нікелю з титан діоксидом з урахуванням перебігу сторонніх процесів, що супроводжують фотокаталіз;

5) встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними, фото- та електрокаталітичними властивостями композитів, одержуваних із метилсульфонатного електроліту, та їх складом, структурою та морфологією.

На основі експериментальних даних визначено вплив умов попередньої підготовки суспензійного метилсульфонатного електроліту для

електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> на агрегативну стійкість дисперсної фази. Встановлено, що збільшення часу витримки електроліту перед проведенням дисперсійного аналізу сприяє досягненню рівноважних розмірів частинок TiO<sub>2</sub> (радіус частинок ~1 мкм). Показано, що склад композитів змінюється по товщині покриття і досягає постійних значень при товщині вище 6 мкм. Вміст титан діоксиду в композитах зростає із підвищенням концентрації TiO<sub>2</sub> в суспензії і при зниженні густини струму.

Показано, що впровадження дисперсної фази в нікелеву матрицю призводить до збільшення внутрішніх напружень і мікротвердості осадів, що пов'язано зі структурними змінами нікелевої матриці. Рентгеноструктурні дослідження показали, що розмір кристалітів композиту дещо менший, ніж чистого нікелю. Невелике подрібнення зерен матриці композиту і наявність на їх поверхні дисперсної фази TiO<sub>2</sub> зафіксовано при дослідженні морфології поверхні покриттів із використанням растрового електронного мікроскопа.

Встановлено, що фотокаталітична активність покриттів корелює зі вмістом титан діоксиду в композитах. При фотодеструкції метилового оранжевого за присутності Ni-TiO<sub>2</sub> відбувається часткове отруєння фотокаталізатора, що проявляється в зниженні його активності з часом. На підставі кінетичних залежностей фотодеструкції метилового оранжевого, з урахуванням побічних процесів встановлено, що ця реакція має псевдоперший порядок.

Розглянуто новий спосіб підвищення фотокаталітичної активності композиту Ni-TiO<sub>2</sub>. Запропоновано наносити фотокаталізатор на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею. Ефект підвищення питомої поверхні матриці досягається шляхом електроосадження нікелю із суспензійного електроліту, що містить в якості дисперсної фази карбонільний порошок нікелю. Аналіз вольтамперограм виділення водню на гладенькій і розвиненій нікелевій поверхні показав, що інкорпорування нікелевих частинок в покриття призводить до значного збільшення питомої поверхні матриці. Композиційні покриття Ni-TiO<sub>2</sub>, осадженні на матрицю із

розвиненою поверхнею, мають вищу фотокаталітичну активність, ніж на гладенькій поверхні.

Реалізовано можливість електроосадження композитів із дисперсною фазою, яка утворюється в приелектродному шарі у вигляді нерозчинних гідролізованих сполук прекурсорів (гідроксидно-оксидних сполук титану або церію). Попередні дослідження дозволили встановити рН гідратування титану (IV) та церію (III) у метилсульфонатному електроліті, які дорівнюють  $-0,36$  та  $7,00$  відповідно. Аналіз енергодисперсійних спектрів композитів, осаджених із розчинів, що містили водорозчинні прекурсор, показав наявність в покриттях елементів, що відповідають дисперсійній фазі: титан в осадах  $\text{Ni/TiO}_2$ , та церій в осадах  $\text{Ni/CeO}_2$ .

Встановлено, що вміст  $\text{TiO}_2$  в нанокompозитах  $\text{Ni/TiO}_2$  корелює із величиною виходу за струмом водню, яка залежить від густини струму та концентрації іонів  $\text{Ni (II)}$  в електроліті. Інкorporація титан діоксиду змінює морфологію покриттів, форма зерен яких нагадує напівсфери.

Виявлено, що фотокаталітична активність композитів  $\text{Ni/TiO}_2$  зростає при зменшенні концентрації іонів нікелю (II) в електроліті та густини струму електроосадження. Співставлення фотокаталітичної активності каталізаторів, які було одержано із суспензійного електроліту ( $\text{Ni-TiO}_2$ ) та електроліту з розчинним прекурсором ( $\text{Ni/TiO}_2$ ), показує, що останні проявляють вищу фотокаталітичну активність за однакового вмісту в осадах  $\text{TiO}_2$ . Каталізатори  $\text{Ni/TiO}_2$ , одержані із істинного розчину, на нікелевій матриці із розвиненою поверхнею проявляють значно вищу фотокаталітичну активність за аналогічні осад, одержані на гладенькій поверхні.

Встановлено, що кількість церієвмісної дисперсної фази в покриттях  $\text{Ni/CeO}_2$  зростає зі збільшенням концентрації церій (III) метилсульфонату в електроліті, рН та густини струму. Осади, електроосаджені із електроліту, що містив  $0,05 \text{ M}$  церій (III) метилсульфонату, мають досить тонку структуру поверхні із зернами, які щільно прилягають одне до одного. Збільшення

густини струму призводить до подрібнення зерен металевої матриці. Ці композити характеризуються більшими значеннями ступеня блиску, внутрішніх напружень та мікротвердості порівняно із «чистим» нікелевим покриттям, що пов'язано із інкорпорацією дисперсної фази. Перенапруження виділення водню на каталізаторах  $\text{Ni/CeO}_2$  змінюється в залежності від умов одержання покриттів та добре корелює із вмістом дисперсної фази в них.

Виявлено основні закономірності співсадження нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту. Збільшення концентрації гіпофосфіт-аніонів в електроліті та рН призводять до підвищення вмісту фосфору в покриттях. Збільшення густини струму призводить до зворотнього ефекту. Встановлені закономірності є аналогічними і у випадку сульфатного електроліту.

Передбачається, що фосфор утворюється в результаті електрохімічного відновлення гіпофосфіт-аніонів безпосередньо до атомарного фосфору і реакції диспропорціонування на каталітично-активній поверхні нікелевого катода. Встановлено, що вміст фосфору в покриттях порівняно із сульфатним електролітом є меншим, що пов'язано із низькими буферними властивостями метилсульфонатного електроліту.

Рентгеноструктурні дослідження сплаву Ni-P, одержаного із метилсульфонатного електроліту показали, що осад являє собою твердий розчин із кристалічною решіткою, яка відповідає нікелю, та розміром кристалітів значно меншим, ніж у нікелевого покриття.

Встановлено, що збільшення вмісту фосфору в осадах, що спостерігається при збільшенні кислотності електроліту та концентрації натрій гіпофосфіту, призводить до збільшення ступеня блиску покриттів, що може бути пов'язано з формуванням більш згладженої поверхні з меншим розміром зерен осаду. Показано, що ступінь блиску і внутрішні напруження осадів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту, вище, а значення мікротвердості практично такі ж, як і у покриттів, осаджених із сульфатного електроліту. Виявлено, що зі збільшенням вмісту фосфору в покриттях

значення намагнічення насичення зменшуються, а осади стають парамагнітними. Завдяки аналізу катодних вольтамперограм виділення водню встановлено, що покриття Ni-P, осажені із метилсульфонатного електроліту, проявляють більш виражену каталітичну дію ніж осади, одержані із сульфатного електроліту за однакових умов.

Одержані в дисертаційній роботі нові експериментальні дані щодо електроосадження нанокompatитів із метилсульфонатного електроліту є науковим підґрунтям для розробки технологій нанесення покриттів із підвищеними функціональними властивостями, що відповідають сучасним вимогам до фото-, електрокаталізаторів, зносостійких та електротехнічних матеріалів.

Ключові слова: електроосадження, метилсульфонатний електроліт, порошок титан діоксид, водорозчинні прекурсори, натрій гіпофосфіт, фізико-хімічні властивості, каталітична активність.

#### Список публікацій здобувача:

1. Sknar, Y. E. Characteristics of electrodeposition of Ni and Ni-P alloys from methanesulfonate electrolytes / Y. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 423(30). – С. 340–348.

2. Sknar, Yu. E. Properties of Ni-TiO<sub>2</sub> composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – P. 469–475.

3. Sknar, Yu. E. Photocatalytic activity of Ni-TiO<sub>2</sub> composites electrodeposited on a nickel matrix with developed surface / Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. A. Savchuk, A. A. Bezik, F. I. Danilov // Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii. – 2017. – №. 6. – P. 50–56.

4. Sknar, Yu. E. Electrolytic Codeposition of Nickel and Phosphorus from Methanesulfonate Electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – P. 125–130.

5. Жигалова, А. А. Электроосаждение покрытий Ni-P из метансульфонатного электролита / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, Н. В. Амируллоева, И. В. Скар, В. И. Овчаренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 5. – С. 12–16.

6. Савчук, А. А. Структура и свойства электролитического сплава Ni-P, осажденного из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. С. Баскевич, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 5–6. – С. 15–19.

7. Zhigalova, O. O. Hard and decorative Ni-P coatings electrodeposited from the methanesulfonate electrolyte / O. O. Zhigalova, Y. E. Sknar, I. V. Sknar // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph – Kiev: KNUTD, 2016. – Part. – 102–106.

8. Savchuk, O. O. Influence of electrolysis parameters on the properties of Ni-P alloys obtained from methanesulfonate electrolytes / O. O. Savchuk, Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. O. Bezik, A. O. Cheremysynova // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph – Kiev: KNUTD, 2017. – Part. – 104–108.

9. Жигалова, О. О. Ресурсозберігаючий спосіб отримання зносостійких гальванопокриттів сплавом нікель-фосфор із метилсульфонатного електроліту взамін хромування із токсичних розчинів сполук Cr(VI) / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скар, Н. В. Амируллоева, І. В. Скар // III-я Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи», 9–13 листопада 2015 р.: тези доп. – Одеса, 2015. – С. 185-187.

10. Жигалова, О. О. Кінетика сумісного електроосадження нікелю та фосфору в сплав Ni-P / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скар, І. В. Скар,

Т. О. Могілей // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 137.

11. Скар, І. В. Вплив концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму на вміст фосфору в покритті Ni-P / І. В. Скар, Ю. Є. Скар, О. О. Жигалова // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 160.

12. Скар, Ю. Є. Властивості покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Жигалова // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 161.

13. Жигалова, А. А. Физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, осажденных из метансульфонатного электролита / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11–13 травня 2016 р.: тезиси докл. – Харків, 2016. – С. 40.

14. Жигалова, О. О. Синтез високофункціональних гальванопокриттів сплавом Ni-P / О. О. Жигалова, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. О. Безик // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Науково-практичні розробки молодих учених на сучасному етапі розвитку хімічних технологій», 12 травня 2016 р.: тези доп. – Херсон, 2016. – С. 23–25.

15. Жигалова, А. А. Кинетика совместного электровосстановления ионов никеля и гипофосфит-ионов в метансульфонатном электролите / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 30 мая–3 июня 2016 г.: тезиси докл. – Тверь, 2016. – С. 97–98.

16. Савчук, А. А. Влияние условий электроосаждения на физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, Ю. Е. Скнар, И. В. Скнар, А. А. Безик // Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование», 24–25 ноября 2016 г.: тезисы докл. – Минск, 2016. – С. 100–102.

17. Безик, А. А. Структура и свойства электролитических покрытий Ni-P полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Безик, Ю. Е. Скнар, И. В. Скнар, А. А. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 189.

18. Савчук, А. А. Влияние pH метансульфонатного электролита на свойства гальванопокрытий сплавом Ni-P / А. А. Савчук, Ю. Е. Скнар, И. В. Скнар, А. А. Безик // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 223.

19. Скнар, І. В. Вплив умов електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту на їх склад / І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, О. О. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 227.

20. Скнар, Ю. Е. Влияние частиц диоксида титана на свойства электролитических композиционных покрытий, осажденных из метансульфонатного электролита / Ю. Е. Скнар, И. В. Скнар, А. А. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 228.

21. Безик, А. О. Властивості покриттів Ni/Se, осаджених із метилсульфонатного електроліту / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скнар,

І. В. Скар // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Том IV. – Дніпро, 2017. – С. 41.

22. Савчук, О. О. Методика визначення іонів  $\text{Ce(III)}$  в метилсульфонатному електроліті / О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Том II. – Дніпро, 2017. – С. 32.

23. Савчук, А. А. Состав и свойства электроосажденных композитов  $\text{Ni-TiO}_2$ , полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Седьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 29 мая–2 июня 2017 г.: сбор. докл. – Великий Новгород, 2017. – С. 250–251.

24. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність нанокompозитів  $\text{Ni-TiO}_2$ , одержаних на нікелевій матриці / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р.: тези доп. – Вінниця, 2018. – С. 210.

25. Скар, Ю. Є. Електроосадження композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  із метилсульфонатного електроліту, що містить водорозчинну сіль титану(IV) / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Савчук, А. О. Безик // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р.: тези доп. – Вінниця, 2018. – С. 214.

26. Безик, А. О. Каталітична активність композитів  $\text{Ni/Ce}$ , одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю  $\text{Ce(III)}$  / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2–4 травня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С. 45.

27. Савчук, О. О. Електроосадження нанокompозитів  $\text{Ni-TiO}_2$ , одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю  $\text{Ti(IV)}$  /

О. О. Савчук, І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, А. О. Безик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2–4 травня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С. 54.

28. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO<sub>2</sub> / О. О. Савчук, І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, Ф. Й. Данилов // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 4–7 червня 2018 р.: тези доп. – Львів, 2018. – С. 54.

## ABSTRACT

*Savchuk* O.O. Electrosynthesis of nickel-based nanocomposites from methanesulfonate electrolytes. – Research Qualification Work with the rights of a manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the specialty 02.00.05 «Electrochemistry» (102 – Chemistry). – State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2018.

Electroposition of composite coatings is now in focus in connection with the current trends of replacing single metal coatings by nanostructured materials that have a wider range of properties. In this regard, nickel-based composite coatings have been increasingly used. They exhibit significantly better performance compared to nickel (hardness, wear resistance, corrosion resistance), in addition, they can acquire new properties, such as antifriction, magnetic and catalytic ones.

The thesis includes a critical analysis of the published data concerning the mechanism of formation and conditions for obtaining the nickel-based, in particular Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> and Ni-P, as well as their properties and applications. According to the formation mechanism, it has been proposed to distinguish composites formed by electrodeposition from suspension electrolytes; electrodeposits obtained from true solutions in which the dispersed phase is formed from the water-soluble components of the electrolyte in the near-electrode space; coatings in which the dispersed phase is chemical compounds of the matrix metal with the electrolyte components that undergo chemical transformations in the process of electrolysis. The Ni-TiO<sub>2</sub> and Ni-CeO<sub>2</sub> composite coatings are generally obtained by electrolysis of suspension electrolytes containing disperse particles. Information on electrodeposition of the Ni-CeO<sub>2</sub> coatings from solutions containing water-soluble salt of cerium(III) is sporadic. No publications are available on electrodepositing the Ni-TiO<sub>2</sub> composites from electrolytes containing

soluble titanium salts. Ni-P coatings may be referred to as composites formed by a metal matrix and its compounds with products of the reduction of water-soluble precursors.

Electrodeposited composites are generally produced from sulfate, chloride and sulfamate electrolytes. There are no systematic data concerning the electrodeposition of Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> and Ni-P coatings from an environmentally safe methanesulfonate electrolyte.

Given the challenge of synthesis of new nanostructured materials featuring a wide range of functional properties, an important task is a systematic study of the patterns of their obtaining from suspension and true methanesulfonate electrolytes. To fulfil the task, it was necessary:

1) to find a relationship between the compositions of Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni-P composites obtained from methanesulfonate electrolytes, and the electrolysis conditions;

2) to assess the kinetic characteristics and mechanisms of the nickel and phosphorus co-deposition;

3) to find the electrolysis conditions that would enable obtaining nickel-based composites from electrolytes containing water-soluble precursors of the dispersed phase;

4) to evaluate the kinetic parameters of the photodegradation of an organic dye on the nickel with TiO<sub>2</sub> composite surface, taking into account the external processes that accompany the photocatalysis;

5) to find the relationships between the physico-chemical, photo and electrocatalytic properties of the composites obtained from the methanesulfonate electrolyte, and their compositions, structures and morphology.

On the basis of the experimental data, the influence of the conditions of the preliminary preparation of a suspension methanesulfonate electrolyte being used for electrodepositing the Ni-TiO<sub>2</sub> composites on the aggregate stability of the disperse phase was assessed. It has been revealed that a prolonged electrolyte exposure prior to a dispersion analysis allows obtaining the TiO<sub>2</sub> particles of

equilibrium sizes (particle radius  $\sim 1 \mu\text{m}$ ). It has been shown that the composition of composites varies throughout the coating thickness and reaches constant values with a thickness above 6 microns. The titanium dioxide content of composites increases with increasing  $\text{TiO}_2$  concentration in the suspension and with decreasing the current density.

It has been shown that the introduction of a disperse phase into a nickel matrix leads to an increase in internal stresses and microhardness of deposits, which is associated with structural changes in the nickel matrix. X-ray diffraction studies showed that the composite crystallite size is slightly less than that of pure nickel. A slight reduction in size of the composite matrix grains and the presence of  $\text{TiO}_2$  disperse phase on their surfaces were recorded in the study of the coating surface morphology using a raster electron microscope.

It has been established that photocatalytic activity of the coatings correlates with the content of titanium dioxide in the composites. Photodegradation of methyl orange in the presence of  $\text{Ni-TiO}_2$  causes a partial poisoning of the photocatalyst, which manifests itself in reducing its activity over time. Based on the kinetic dependences of photodegradation of methyl orange and taking into account the side processes, it has been shown that this is a pseudo-first order reaction.

A new technique for increasing the photocatalytic activity of the  $\text{Ni-TiO}_2$  composite was considered. It is proposed to apply a photocatalyst onto a preformed nickel matrix with an extended surface. The effect of increasing the specific surface of the matrix is achieved by nickel electrodeposition from a suspension electrolyte containing a carbonyl nickel powder as a dispersed phase. The analysis of the voltamperograms of hydrogen evolution on a smooth and extended nickel surface showed that the incorporation of nickel particles in the coating leads to a significant increase in the specific surface of the matrix. The  $\text{Ni-TiO}_2$  composite coatings, deposited onto a matrix with an extended surface, exhibit a higher photocatalytic activity than on a smooth surface.

A technique for electrodepositing composites with a dispersed phase formed in the near-electrode layer in the form of insoluble hydrolysed compounds of precursors (hydroxide-oxide compounds of titanium or cerium) has been tested. The preliminary studies allowed determining pH of the formation of titanium(IV) and cerium(III) hydrates in the methanesulfonate electrolyte, which were  $-0.36$  and  $7$  respectively. An analysis of energy dispersion spectra of the composites deposited from solutions containing water-soluble precursors showed that the coatings contain elements, which correspond to the dispersed phase, i.e. titanium in Ni/TiO<sub>2</sub> deposits and cerium in Ni/CeO<sub>2</sub> deposits.

It has been established that the TiO<sub>2</sub> content of Ni/TiO<sub>2</sub> nanocomposites correlates with the current yield for hydrogen, which depends on the current density and concentration of Ni(II) ions in the electrolyte. Incorporation of titanium dioxide changes the morphology of coatings, whose grain shapes resemble a hemisphere.

It has been found that the photocatalytic activity of Ni/TiO<sub>2</sub> composites increases with decreased concentration of nickel(II) ions in the electrolyte and electrodeposition current density. A comparison of photocatalytic activity of catalysts obtained from a suspension electrolyte (Ni-TiO<sub>2</sub>) and an electrolyte containing a soluble precursor (Ni/TiO<sub>2</sub>) shows that the latter exhibit higher photocatalytic activity, the TiO<sub>2</sub> content of the deposits being the same. The Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts obtained from the true solution on an extended surface nickel matrix exhibit considerably higher photocatalytic activity than the similar deposits obtained on a smooth surface.

It has been established that the amount of cerium dispersed phase in Ni/CeO<sub>2</sub> coatings increases with increasing the concentration of cerium(III) methanesulfonate in the electrolyte, pH and current density. Deposits, electrodeposited from an electrolyte containing  $0,05$  M cerium(III) methanesulfonate, feature a rather fine structure of the surface with grains that are tightly adjacent to one another. An increase in the current density results in finer grains of the metal matrix. These composites exhibit a higher level of gloss,

increased internal stress and microhardness compared to pure nickel coating, which is due to the incorporation of the dispersed phase. The overpotential of hydrogen evolution with the Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts varies depending on the conditions for obtaining the coatings and correlates well with the content of a dispersed phase in them.

The basic regularities of the nickel and phosphorus codeposition from methanesulfonate electrolyte have been revealed. An increase in the concentration of hypophosphite anions in the electrolyte and pH results in an increase in phosphorus content of the coatings. An increased current density results in a reverse effect. The similar regularities were revealed in the case of a sulfate electrolyte.

It is assumed that phosphorus is formed as a result of the electrochemical reduction of hypophosphite anions directly to the atomic phosphorus and due to a disproportionation reaction on the catalytically active surface of a nickel cathode. It has been established that the phosphorus content of coatings is smaller in comparison with a sulfate electrolyte, which is due to low buffering properties of a methanesulfonate electrolyte.

X-ray diffraction studies of the Ni-P alloy obtained from the methanesulfonate electrolyte showed that the deposit is a solid solution with a crystalline lattice that corresponds to nickel and crystallite sizes much smaller than those of nickel coating.

It has been found that an increase in the content of phosphorus in the deposits, which is observed with increasing the electrolyte acidity and sodium hypophosphite concentration, increases the gloss of the coatings, which may be due to the formation of a smoothed surface with a finer size of the deposit grains.

It has been shown that the gloss level and internal stresses of Ni-P deposits obtained from a methanesulfonate electrolyte are higher, while the microhardness is practically the same in comparison with deposits obtained from a sulfate electrolyte. It has been revealed that with increasing the phosphorus content of coatings, the saturation magnetization decreases, and the deposit becomes

paramagnetic. An analysis of cathode voltamperograms of hydrogen evolution revealed that Ni-P coatings deposited from the methanesulfonate electrolyte exhibit a more pronounced catalytic effect than those obtained from a sulfate electrolyte under the same conditions.

New experimental data on the electrodeposition of nanocomposites from methanesulfonate electrolytes, which were obtained in the thesis, will serve as a scientific basis for the development of techniques for the electrodeposition of coatings with enhanced functional properties that will meet the current requirements to photo- and electrocatalysts, wear-resistant and electrotechnical materials.

Key words: electrodeposition, methanesulfonate electrolyte, titanium dioxide powder, water-soluble precursors, sodium hypophosphite, physical and chemical properties, catalytic activity.

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ .....	2
ABSTRACT .....	13
ВСТУП .....	21
РОЗДІЛ 1	
АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	27
1.1 Особливості електроосадження композиційних покриттів із суспензійних електролітів .....	30
1.2 Особливості електроосадження композиційних покриттів із електролітів з розчинними прекурсорами дисперсної фази.....	35
1.3 Особливості електроосадження покриттів Ni-P і Ni-B .....	37
1.4 Обґрунтування мети досліджень .....	43
РОЗДІЛ 2	
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	45
2.1 Реактиви та електроліти .....	45
2.2 Аналіз електролітів .....	47
2.3 Визначення гранулометричного складу дисперсії TiO <sub>2</sub> в електроліті .....	49
2.4 Електроосадження композиційних покриттів.....	51
2.5 Аналіз складу композиційних покриттів .....	53
2.6 Вольтамперні дослідження кінетики електродних процесів.....	55
2.7 Дослідження властивостей композиційних покриттів .....	56
2.8 Структура та морфологія композиційних покриттів.....	59
2.9 Статистична обробка експериментальних даних .....	60
РОЗДІЛ 3	
КОМПОЗИТИ Ni-TiO <sub>2</sub> , ОДЕРЖАНІ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	61
3.1 Вплив умов електроосадження на вміст TiO <sub>2</sub> в композитах Ni-TiO <sub>2</sub> .....	62
3.2 Морфологія та структура композиційних покриттів Ni-TiO <sub>2</sub> .....	65

	20	
3.3 Властивості композиційних покриттів Ni-TiO <sub>2</sub> .....	67	
3.6 Висновки за розділом.....	77	
РОЗДІЛ 4		
ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ З РОЗЧИННИМИ ПРЕКУРСОРАМИ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....		79
4.1 Електроосадження покриттів Ni/TiO <sub>2</sub> .....	80	
4.2 Електроосадження покриттів Ni/CeO <sub>2</sub> .....	89	
4.3 Висновки за розділом.....	98	
РОЗДІЛ 5		
ГАЛЬВАНОПОКРИТТЯ Ni-P, ОСАДЖЕНІ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ .....		100
5.1 Вплив умов електролізу та складу електроліту на вміст фосфору в покритті Ni-P.....	100	
5.2. Дослідження кінетики електроосадження покриттів Ni-P .....	102	
5.3. Морфологія та структура композиційних покриттів Ni-P .....	110	
5.4. Властивості покриттів Ni-P .....	114	
5.5 Висновки за розділом.....	122	
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	124	
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	126	
ДОДАТОК А.....	151	
ДОДАТОК Б .....	156	

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Електроосадження наноконпозиційних покриттів є перспективним напрямом сучасної електрохімічної науки, який стрімко розвивається. Це обумовлено тим, що інкорпорація наночастинок неметалевої фази в металеве покриття призводить до модифікації структури металу, що суттєвим чином відбивається на властивостях одержуваних покриттів. Крім того, наявність включень неметалевої фази в покриттях може надавати їм нових якостей, що значно розширює сферу використання композитів.

Найбільш поширеними є композити на основі нікелю, що пов'язано з його добрими механічними характеристиками та високою корозійною стійкістю. На особливу увагу заслуговують наноконпозиції, що демонструють помітну фото- та електрокаталітичну активність, тому вони можуть бути використані в технологіях екологічного спрямування, зокрема, в процесах фотокаталітичного розкладання забруднювачів води та у водневій енергетиці. З огляду на це, перспективними є дослідження закономірностей одержання композитів Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> і Ni-P.

Електроосадження наноконпозицій традиційно здійснюють із суспензійних електролітів, які мають суттєві недоліки. Тому було поставлено задачу дослідження можливості катодного утворення композитів із розчинів, що містять прекурсори дисперсної фази – водорозчинні солі титану, церію та фосфору. Всі експерименти з електроосадження композитів виконано із метилсульфонатного електроліту, який, як свідчать останні публікації, є привабливим з екологічної та технологічної сторін.

Таким чином, з огляду на актуальність проблематики синтезу нових наноструктурованих матеріалів на основі нікелю з широким спектром функціональних властивостей важливою задачею є системне дослідження закономірностей їх одержання із суспензійних та істинних (однофазних)

метилсульфонатних електролітів, встановлення факторів, що дозволяють цілеспрямовано впливати на структуру, склад та властивості цих покриттів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**  
Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: нові методи, властивості, перспективи використання» (2015–2017 рр., номер держреєстрації 0115U003161). «Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів» (2016–2018 рр.; номер держреєстрації 0116U001490).

#### **Мета та задачі дослідження**

Мета роботи – встановлення закономірностей електроосадження нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатного електроліту; виявлення зв'язку між умовами одержання та складом композитів, структурою, фізико-хімічними та каталітичними властивостями нанокompозиційних покриттів.

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

– визначити вплив складу метилсульфонатного електроліту та умов електролізу на закономірності електроосадження, структуру, морфологію, фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості композитів Ni-TiO<sub>2</sub>;

– встановити основні закономірності електроосадження нанокompозитів Ni/TiO<sub>2</sub> та Ni/CeO<sub>2</sub> із метилсульфонатних електролітів, що містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази, і визначити їх фізико-хімічні та каталітичні властивості;

– встановити кінетичні закономірності та механізм формування покриттів Ni-P із метилсульфонатного електроліту і визначити їх фізико-хімічні та електрокаталітичні властивості.

*Об'єкт дослідження* – електрохімічні та хімічні процеси, що відбуваються при електроосажденні нанокompatитів на основі нікелю із метилсульфонатного електроліту.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності і механізм формування нанокompatитів із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів, фізико-хімічні, фото- та електрокаталітичні властивості одержуваних покриттів.

*Методи дослідження* – комплексонометричний (аналіз складу електролітів та покриттів); седиментаційний (визначення гранулометричного складу дисперсії  $\text{TiO}_2$  в електроліті); диференціальний фотокolorиметричний (визначення вмісту фосфору в покриттях Ni-P); рентгенофлуоресцентний та енергодисперсійний (аналіз складу покриттів); вольтамперометричний (визначення кінетичних закономірностей електрохімічних процесів); випробування на твердість за Віккерсом (визначення мікротвердості композитів); гнучкого катода (визначення внутрішніх напружень композитів); вимірювання відбивної здатності покриттів (визначення ступеня блиску композитів); визначення фотокаталітичної активності нанокompatитів (оцінювання фотокаталітичних властивостей); рентгенівської дифракції (визначення структури композитів); растрова електронна мікроскопія (дослідження морфології поверхні покриттів).

**Наукова новизна одержаних результатів.** У роботі вперше одержано комплекс експериментальних даних з електрохімічного синтезу нанокompatитів на основі нікелю із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів, на підставі якого:

– вперше встановлено, що збільшення часу витримування суспензійного метилсульфонатного електроліту призводить до звуження діапазона значень радіусів частинок  $\text{TiO}_2$  і досягнення їх рівноважних розмірів, близьких до 1 мкм;

– вперше встановлено кінетичні параметри фотодеструкції органічного барвника на поверхні композиту Ni- $\text{TiO}_2$  з урахуванням перебігу сторонніх

процесів отруєння каталізатора та розкладання барвника під дією ультрафіолету, що супроводжують фотокаталіз;

– вперше визначено умови електролізу, що уможливають одержання композитів на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів, які містять водорозчинні прекурсорні дисперсної фази, та запропоновано механізм формування нанокompозитів Ni/TiO<sub>2</sub> та Ni/CeO<sub>2</sub>, заснований на положенні про утворення оксидно-гідроксидних сполук прекурсорів у приелектродному шарі внаслідок залуження, що супроводжує реакцію виділення водню;

– вперше встановлено кінетичні закономірності та механізм сумісного електроосадження нікелю і фосфору із метилсульфонатних електролітів, відповідно до якого фосфор потрапляє в покриття внаслідок електрохімічного відновлення H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> – аніона та його диспропорціонування;

– вперше одержано залежності фізико-хімічних, фото- та електрокаталітичних властивостей нанокompозитів на основі нікелю від складу метилсульфонатних електролітів та умов електролізу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлені закономірності впливу параметрів електролізу метилсульфонатних електролітів на властивості нанокompозитів на основі нікелю можуть бути використані при синтезі фото- та електрокаталізаторів із заданими складом та функціональними характеристиками. Визначено умови одержання нанокompозитів Ni/TiO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту за присутності водорозчинної солі титан (IV), фотокаталітична активність яких переважає останню у покриттів Ni-TiO<sub>2</sub>, осаджених із суспензійного електроліту. Запропоновано здійснювати електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> та Ni/TiO<sub>2</sub> на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею, що дозволяє збільшити фотокаталітичну активність покриттів до трьох разів.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувач здійснила пошук і аналіз наукової літератури за темою дисертації, опрацювала методи наукових досліджень, реалізувала наступні експерименти: електроосадження композитів; аналіз складу електролітів і покриттів; вимірювання

мікротвердості, ступеня блиску та внутрішніх напружень покриттів; дослідження кінетичних закономірностей співосадження нікелю та фосфору; визначення фото- та електрокаталітичних властивостей композитів. Постановка задач досліджень, обговорення отриманих даних та формулювання висновків дисертації виконано спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Ф. Й. Даниловим та к.т.н., с.н.с. Ю. Є. Скар.

Автор висловлює подяку к.т.н. Корнію С. А. (Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України) за аналіз поверхні композитів з використанням СЕМ; д.ф.-м.н Михайлову І. Ф. (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут») за виконання рентгенофлуоресцентного аналізу; к.ф.-м.н. Самофалову В. Н. (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут») за сприяння у дослідженні магнітних властивостей покриттів Ni-P; к.ф.-м.н. Баскевичу О. С. (ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет») за здійснення рентгеноструктурного аналізу композитів.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи було представлено на 14 конференціях: III Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології» (Одеса, 2015); Дев'ята, Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016, 2017); Шестая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь 2016); XII та XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016, 2018); III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів (Херсон, 2016); Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2016); Седьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2017); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2017); Міжнародна наукова конференція молодих вчених, аспірантів та студентів

«ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1<sup>st</sup> (2<sup>nd</sup>) ISE Regional Student Meeting in Ukraine» (Київ, 2016, 2017); I International (XI Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems» (Vinnytsia, 2018), VIII Український з'їзд з електрохімії за участю закордонних вчених (Львів, 2018).

**Публікації.** Матеріали дисертаційної роботи опубліковано в 28 наукових роботах, з них 2 колективні монографії; 6 статей: 4 статті, які входять до науково-метричної бази Scopus, 2 статті, що входять до переліку наукових фахових видань України; 20 тез доповідей. Подано 1 заявку на патент № а 2017 08706.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із: анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури та двох додатків. Повний обсяг становить 156 сторінок друкованого тексту, з яких 105 сторінок основного тексту, та містить 8 таблиць, 60 рисунків, 2 додатки на 6 сторінках. Список використаних джерел містить 197 найменувань на 24 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Перспективним напрямом сучасної електрохімічної науки є осадження композиційних покриттів (КЕП) [1]. Актуальність досліджень в цій галузі висвітлена в класичних роботах Сайфулліна Р. С. [2, 3], Антропова Л. І [4], Уолша Ф. [5, 6] та ін. Треба відмітити, що електрохімічне осадження покриттів являє собою легко керований і технічно надійний метод для отримання матеріалу з бажаними властивостями [5]. З появою нанорозмірних матеріалів за останні десятиліття, методи електроосадження забезпечили шлях до одержання нових КЕП з наноструктурою та покращеними функціональними властивостями [6].

Композити складаються з металевої матриці та частинок дисперсної фази, які рівномірно розподілені всередині матричного металу [4]. Як правило, фізико-хімічні властивості композитів відрізняються від властивостей матричного металу. Дисперсні частинки, що інкорпорується в покриття, можуть суттєво підвищувати твердість, зносостійкість, корозійну стійкість [3, 7] і надавати покриттям нові властивості, такі як антифрикційні, магнітні, каталітичні [8]. Ці властивості залежать від форми і розміру частинок в електроліті, їх розподілу всередині композиту [9]. Збільшення мікротвердості і термостабільності [10] композитів може відбуватися внаслідок того, що дисперсні частинки перешкоджають пластичній деформації покриттів і руху в них дислокацій [11]. Зміна структури проявляється в зменшенні розміру кристалітів, що також сприяє збільшенню твердості покриттів [12].

Найбільш поширеними є композити на основі нікелю [13]. Це обумовлено широким використанням самих нікелевих покриттів, які досить тверді і корозійностійкі при середніх умовах експлуатації.

Основними параметрами процесу електроосадження композиційних матеріалів є склад електроліту, умови електроосадження (температура, перемішування, величина густини струму) [3, 14], а також фізико-хімічні та геометричні характеристики дисперсних частинок [15–17]. Інкorporація частинок в матрицю під час електрохімічного осадження металевго осаду залежить від швидкості осадження металу і характеристик потоку частинок до поверхні плівки. Швидкість зростання металевої плівки визначається заданою густиною струму, тоді як потік частинок до поверхні електрода залежить від розміру частинок, їх концентрації в електроліті, швидкості перемішування, коефіцієнта дифузії частинок і геометрії електрода [18, 19]. Поверхневі і міжфазні властивості наночастинок, такі як густина заряду і дзета-потенціал є надзвичайно важливими для визначення їх стійкості до асоціювання в електролітах [20].

Для формування композиційних покриттів на основі нікелевої матриці запропоновано різноманітні частинки дисперсної фази. Це оксиди  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{La}_2\text{O}_3$  [17, 21–23], карбіди  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$  і  $\text{SiC}$  [8, 11, 24], нітриди  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і  $\text{BN}$  [15, 25.], вуглецеві [26, 27] та титанові нанотрубки [28], монокристалічні «вуса» [29] і т.д. Формування гальванічних покриттів з включеннями дисперсних частинок тугоплавких оксидів, нітридів і карбідів дозволяє підвищити зносостійкість поверхневого шару, внаслідок поєднання пластичної металевої матриці і термостійких хімічних сполук [30]. Композиційні покриття  $\text{Ni-P-TiO}_2$  використовуються в якості антифрикційних осадів. Композити  $\text{Ni-SiC}$  та  $\text{Ni-Co-SiC}$  застосовують в якості зносостійких і корозійно-стійких покриттів. Композиційні покриття  $\text{Ni-TiO}_2$  мають фотокаталітичні властивості. Для осадів  $\text{Ni-SiO}_2$  характерна висока корозійна стійкість [31].

Покриття на основі нікелю є одними з найбільш перспективних матеріалів для виробництва електрокаталізаторів виділення водню [32].

В якості дисперсної фази композиційних покриттів також можуть виступати металеві частинки. В роботі [33] описується процес

електроосадження нікелевих композиційних матеріалів з включеннями частинок алюмінію і титану. Нікелеві композити, що містять титанові частинки характеризуються наделастичністю, високою демпфуючою здатністю, біосумісністю, мають гарну корозійну стійкість [34].

Розміри частинок дисперсної фази можуть коливатися від одиниць і десятків нанометрів до 0,1–5,0 мкм [28]. Особливий інтерес представляють нанокompозити, що мають унікальні властивості [35, 36].

За механізмом формування електрохімічні композиційні покриття можна класифікувати таким способом.

Перший тип композитів являє собою покриття, які утворюються при електроосадженні з суспензійних електролітів. Ці розчини містять іони металу, що осаджується і частинки дисперсної фази.

До другого типу композитів відносяться осади, одержувані із електролітів з розчинними прекурсорами, в яких дисперсна фаза утворюється в приелектродному шарі.

Третій тип – це композити, в яких дисперсною фазою є хімічні сполуки металу матриці з компонентами електроліту, що піддаються хімічним перетворенням в процесі електролізу. Наприклад, покриття Ni-P і Ni-B, в яких вміст неметалевих компонентів перевищує межу розчинності і в осадах виділяються фази їх хімічних сполук з нікелем.

Відповідно до запропонованої класифікації проведемо критичний аналіз представлених в літературі даних щодо електроосадження композиційних покриттів осаджених із суспензійного електроліту та із електролітів з розчинними прекурсорами дисперсної фази.

## 1.1 Особливості електроосадження композиційних покриттів із суспензійних електролітів

Найбільш поширеним методом отримання композиційних електрохімічних покриттів є осадження їх з суспензійних електролітів. Процес включення частинок в металеву матрицю при цьому складається з наступних стадій [15]:

- 1) перенесення частинок із об'єму розчину до поверхні металу;
- 2) адсорбція частинок на поверхні електрода;
- 3) інкорпорація частинок в металеву матрицю.

Згідно з моделлю Гуглієльмі [37] співосадження інертних частинок та металу, частинки утримуються на поверхні електрода з різною силою. Слабко адсорбовані частинки утримуються на поверхні катода силами Ван-дер-Ваальса. Цим частинкам відповідає високий ступінь заповнення поверхні, який може бути представлений ізотермою адсорбції Ленгмюра. Сильно адсорбовані частинки на поверхні утримуються кулонівськими силами. Дана модель кількісно описує вплив густини струму і вмісту частинок в електроліті на кількість дисперсної фази в покритті. Основним недоліком цієї моделі є те, що вона нехтує розміром частинок і гідродинамічним режимом проведення процесу [9]. В [38, 39] запропоновані моделі, які включають деякі параметри, що були невраховані в моделі Гуглієльмі. Зокрема, це адсорбція іонів на поверхні частинок, природа частинок і гідродинамічні умови електроосадження. В роботі [40], запропоновано п'ятиступінчастий механізм процесу електроосадження композиційних покриттів:

- 1) утворення іонної хмари навколо частинок;
- 2) масоперенесення частинок в прикордонний гідродинамічний шар шляхом конвекції;
- 3) масоперенесення частинок до поверхні катода шляхом дифузії;

4) адсорбція вільних іонів та електроактивних іонів на частинках і катоді;

5) електровідновлення адсорбованих іонів, що супроводжується включенням частинок в металеву матрицю.

В роботі [41] зазначено, що в сульфаматній ванні іони нікелю легко адсорбуються на поверхні титан діоксиду. Наночастинки титан діоксиду, при рН 4, мають негативний поверхневий заряд, що полегшує на них адсорбцію іонів нікелю (II) [10]. Після адсорбції іонів металу на частинках, останні набувають позитивного поверхневого заряду і адсорбуються на поверхні нікелевого електрода [42].

В роботі [43] показано, що кінетика включення наночастинок в металеву матрицю може бути описана моделлю, яка враховує конвективну дифузію частинок до поверхні і час перебування їх на поверхні.

Автори [44] вважають, що значну роль в процесі спільного електроосадження інертних частинок з металом проявляє електричний заряд їх поверхні.

Одним з найбільш досліджуваних композитів є композиційне електрохімічне покриття Ni-TiO<sub>2</sub>. Це пов'язано з тим, що ці покриття мають ряд цінних експлуатаційних властивостей, таких як висока антикорозійна стійкість, механічні властивості, фотокаталітична активність та гідрофільність [13, 45]. Композити на основі TiO<sub>2</sub> широко використовується в фотокаталізаторах, самоочищувальних покриттях, сонячних елементах і т. д. В [46–48] показано, що композити Ni-TiO<sub>2</sub> можуть використовуватися в якості захисних покриттів для спечених магнітів NdFeB.

Композити Ni-TiO<sub>2</sub> характеризуються меншим розміром зерна порівняно з чистим нікелевим покриттям, що призводить до збільшення міцності, твердості і каталітичної активності в реакції електрохімічного окислення метанолу [44].

Дисперсні частинки TiO<sub>2</sub> в композиті нікелевої матриці перешкоджають переміщенню дислокацій. Крім того, частинки титан

діоксиду уповільнюють ріст кристалів [49] і, відповідно до закону Холла-Петча, мікротвердість покриття збільшується.

В [10] досліджено вплив частинок титан діоксиду на мікротвердість і зносостійкість нанокompозитних нікелевих покриттів. Дані характеристики значно покращилися при введенні титан діоксиду в покриття. Крім того, осади мають більш гладеньку поверхню і підвищену корозійну стійкість. В роботі [50], навпаки зазначається, що при інкорпорації дисперсної фази в нікелеву матрицю можна спостерігати збільшення шорсткості нанокompозиційного покриття порівняно з покриттям із «чистого» нікелю.

Кількість інкорпорованих частинок залежить від ряду перемінних, таких як склад електроліту, геометричних та фізико-хімічних характеристик частинок, гідродинаміки і параметрів електроосадження [42]. Частинки інертної фази в електроліті мають схильність до агломерації. Диспергування частинок досягається механічним перемішуванням, барботажем, ультразвуковою обробкою, введенням поверхнево-активних речовин [51]. В [19] показано вплив густини струму на вміст дисперсної фази в покриттях. Зазначено, що зі збільшенням густини струму вміст частинок збільшується. Однак, при густині струму вище  $2 \text{ А/дм}^2$  досягається насичення по дисперсній фазі.

Найбільш перспективною сферою застосування композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  є фотокаталітична деструкція забруднюючих речовин [52, 53]. Титан діоксид добре відомий як напівпровідник n-типу з відносно високою швидкістю рекомбінації фотоіндукованих носіїв заряду [54]. Наприклад, такі фотокаталізатори покращують деградацію метиленового синього під дією ультрафіолетового опромінення (УФ).

Властивості титан діоксиду є функцією кристалічної структури, розміру і морфології наночастинок, отже, сильно залежать від методів синтезу [55]. Титан діоксид існує в трьох основних модифікаціях: анатаз, брукіт та рутил [56]. Рутил є стабільною фазою в якості сипучого матеріалу. Однак, способи отримання фази титан діоксиду в розчині сприяють

утворенню структури анатазу [57]. В роботах показано [58–61], що при дуже малих розмірах частинок поверхнева енергія анатазу нижче, ніж рутилу і брукіту.

Для частинок однакового розміру 11 нм термодинамічно стабільним являється анатаз, брукіт стабільний при розмірі частинок від 11 до 35 нм, рутил – більше 35 нм [60].

Титан діоксид широко використовується в якості фотокаталізатору при очищенні стічних вод, які містять синтетичні та органічні барвники текстильної, косметичної, харчової та інших промисловостей [62]. Фотокаталізатори, переважно, складаються з кристалів анатазу [55]. Застосування фотокаталізаторів дає можливість не тільки знебарвлювати барвники, а й провести їх деструкцію [63]. Якщо об'єктом фотоокиснення є органічні сполуки, кінцевими продуктами є, в основному,  $\text{CO}_2$ , вода та малі полярні молекули [64].

Схема процесів, що перебігають при фотокаталізі на поверхні  $\text{TiO}_2$  представлено на рисунку 1.1 [65]. Ультрафіолетове (УФ) опромінення індукує утворення електронно-діркових пар. Носії заряду реагують з хімічними речовинами, наприклад, такими як молекули води з утворенням гідроксильних радикалів ( $\text{OH}^\cdot$ ) і пероксидних аніон-радикалів ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), які беруть участь в розкладанні органічних молекул на поверхні  $\text{TiO}_2$  [66, 67].

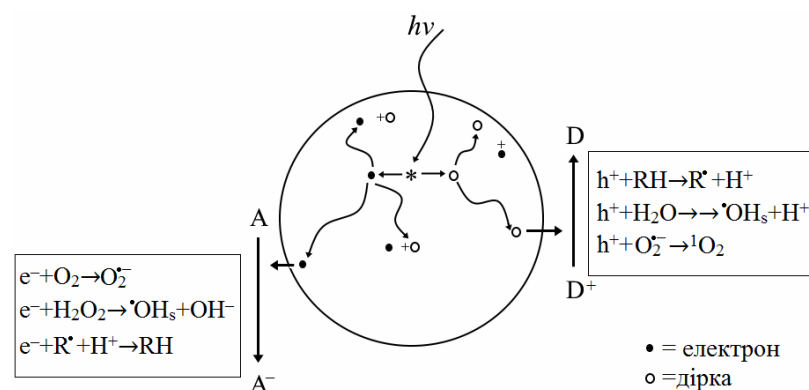


Рисунок 1.1 – Процеси, що відбуваються на поверхні  $\text{TiO}_2$  у водному середовищі при ультрафіолетовому опроміненні

В [52] описується процес фотодеградації барвника родаміну В (RhB). При УФ опроміненні частинки титан діоксиду поглинають фотон, який переводить електрон з валентної зони в зону провідності, при цьому виникає електронна вакансія або ( $h^+$ ) в валентній зоні. Дірки мігрують до поверхні титану, де вони реагують з гідроксильними групами або водою в ґратці титан діоксиду з утворенням гідроксильних радикалів:



Гідроксильні радикали реагують з родаміном В, утворюючи проміжні продукти, карбон діоксид, воду та неорганічні іони. В [68] для оцінки фотокаталітичної активності покриттів Ni/nano-TiO<sub>2</sub> був використаний водний розчин метилового оранжевого.

Покриття Ni-CeO<sub>2</sub>, одержані із суспензійного електроліту з порошком церій діоксидом, являються не менш цікавим об'єктом для дослідження. В [21, 69, 70] показано, що мікротвердість нікелевих композиційних матеріалів із церій діоксидом вище, ніж чистого нікелю. Опір покриттів Ni-CeO<sub>2</sub> до тертя і зносу також вище порівняно з покриттям з індивідуального металу [71]. Властивості композитів визначаються їх структурою. Так, у міру збільшення концентрації порошку церій діоксиду в електроліті розмір зерен в покритті зменшувався від 15,4 нм до 12,3 нм [72]. При вмісті церій діоксиду в електроліті 10 г/л спостерігалось збільшення мікротвердості приблизно до 560 кг/мм<sup>2</sup>. Однак подальше збільшення концентрації CeO<sub>2</sub> призводить до агломерації частинок. При концентрації церій діоксиду в електроліті 20 г/л розмір зерна приблизно збільшується до 14,5 нм. При цьому відбувається зниження мікротвердості. В [73] також повідомляється, що максимальне значення мікротвердості для покриттів

$\text{Ni-CeO}_2$ , яке становить  $584 \text{ кг/мм}^2$ , досягається при концентрації дисперсної фази в електроліті  $10 \text{ г/л}$ .

## 1.2 Особливості електроосадження композиційних покриттів із електролітів з розчинними прекурсорами дисперсної фази

Отримання електрохімічних композиційних покриттів з електролітів, що містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази являється досить складним процесом. Це пов'язано з обмеженим вибором солей полівалентних металів, досить високими значеннями розчинності і рН гідратоутворення цих сполук. Властивості водорозчинних солей впливають на якість отриманих покриттів [74].

Для отримання композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  зазвичай використовується порошок титан діоксиду [19, 44, 49] і колоїдні золі титан діоксиду [10, 20] при цьому відсутні публікації, що описують застосування водорозчинних сполук титану (IV). Це обумовлено тим, що складність формування композиту  $\text{Ni-TiO}_2$  із істинного розчину полягає у надто низьких значеннях рН гідратоутворення іонів титан (IV) [75]. Використання традиційних електролітів нікелювання за такої кислотності неможливе з огляду практично нульового виходу за струмом нікелю. Подолати цю незручність можливо при роботі із метилсульфонатним електролітом, так як для даного типу електроліту характерна нижча буферна ємність, ніж для традиційних електролітів [76].

В якості джерела церію (III) для електроосадження покриттів із істинних розчинів в основному використовують церій хлорид [74] або церій нітрат [77]. Одночасно з електроосадженням матричного металу відбувається відновлення іонів гідрогену, що призводить до локального збільшення

концентрації гідроксильних іонів і утворення важкорозчинної дисперсії оксидно-гідроксидних сполук церію [77–79].

Встановлено, що у більшості випадків осади, які було осаджено із електролітів з водорозчинними солями Се (III), складаються із суміші Се (III) та Се (IV) оксидних та/або оксидно-гідроксидних сполук церію [80].

Композиційні нікель-церієві покриття широко використовуються в якості каталізаторів реакцій окиснення метану [81] і синтезу водню [82, 83]. Наявність границі між безперервною фазою (матрицею) і дисперсною фазою (включеннями) на поверхні композиційного покриття сприяє формуванню електрокаталітично активних центрів [26]. Електрокаталітичну активність речовин пов'язують з їх фізичними чи хімічними властивостями, структурними факторами і фізичним станом поверхні [84].

Частинки церій діоксиду та нікелева матриця можуть давати синергетичний ефект каталізу реакції виділення водню за наявності в електронній структурі незаповнених d-орбіталей [85, 86]:



Підвищення каталітичної активності в реакції виділення водню на поверхні композиту може бути пов'язана зі зміною структури нікелевих покриттів на більш дрібнокристалічну внаслідок інкорпорації церій діоксиду в нікелеву матрицю [87]. В наслідок наявності незаповнених d-орбіталей в атомі церію атомарний водень може легко адсорбуватися на його поверхні і утворювати комплекс Се-H<sub>ads</sub> [88]. В [89] показано, що тафелевські нахили для реакції виділення водню на нікель-церієвому електроді близькі до теоретичних значень для механізму Фолмер-Гейровського.

### 1.3 Особливості електроосадження покриттів Ni-P і Ni-B

Поліпшені фізико-хімічні та механічні властивості можуть мати покриття системи метал-металоїд, де в якості металевої матриці використовуються перехідні метали (наприклад, нікель, кобальт), а в якості неметалу – бор, фосфор і ін. [90]. Разом з тим, при високих концентраціях атомів металоїду в таких гальванічних покриттях реєструється утворення аморфних структур. Особливістю аморфних покриттів є їх порівняно низька термічна стабільність, обумовлена їх нерівноважним станом. Перехід матеріалу з аморфного стану в кристалічний, що протікає при термічних і механічних впливах, супроводжується істотною зміною його властивостей [91]. Такі покриття знайшли використання в різних галузях промисловості таких як авіаційна, електронна, ядерна, вакуумна і космічна техніка [92–94].

Електроосадження покриттів нікель-бор проводиться із сульфатних, сульфаматних, аміачно-цитратних і хлоридних електролітів, з додаванням сполук, що містять бор [94]. В якості джерела бору використовують боран диметиламін та натрій боргідрид [95, 96]. Боргідридні електроліти використовуються в основному в лужних розчинах тоді як боран диметиламін використовується в нейтральних і слабо кислих розчинах [97]. Введення бору в нікелеву матрицю дозволяє отримувати матеріали з високою мікротвердістю та зносостійкістю порівняно з нікелевими покриттями [98]. В [90] зазначається, що осаді Ni-B мають мікротвердість приблизно 600–700 кг/мм<sup>2</sup>, а після відпалу значення мікротвердості досягають 1200 кг/мм<sup>2</sup>. Склад покриттів чинить вплив на їх внутрішні напруження та зносостійкість.

В [91] досліджено структурний стан гальванічних покриттів Ni-B. Встановлено, що при вмісті бору менше 8 % (ат.) покриття являють собою тверді розчини заміщення. Осади з вмістом бору більше 10 % (ат.) мають аморфну структуру.

Експериментально зафіксоване поліпшення електричних і механічних властивостей композитів нікель-бор порівняно з нікелем пояснюється утворенням борвмісних фаз  $Ni_3B$  і  $Ni_2B$ , які, крім того, проявляють досить високу зносостійкість, мікротвердість і корозійну стійкість. На поверхні композиту в умовах граничного тертя можливе утворення сферичних або циліндричних наночастинок твердих фаз  $Ni$ ,  $Ni_3B$ ,  $Ni_2B$  і  $Ni-B$  [99].

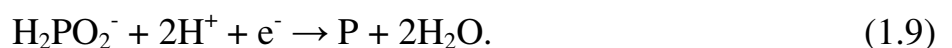
В [95, 100] розглядається механізм інкорпорування бору в нікелеву матрицю. Боран диметиламін адсорбується на поверхні нікелевого покриття з подальшим розкладанням його на елементарний бор. Кількість бору, співсадженого з нікелем, визначається розподілом боран диметиламіну та товщиною дифузійного шару незалежно від потенціалу електрода. Оскільки концентрація боран диметиламіну підтримується постійною, кількість бору є сталою незалежно від густини струму, тоді як кількість нікелю збільшується зі збільшенням густини струму. Таким чином, вміст бору в електроосадженому покритті визначається співвідношенням швидкості відновлення нікелю і швидкістю розкладання боран диметиламіну [100].

Серед метал-металоїдних покриттів особливе місце займають осади  $Ni-P$ . Нікель-фосфорні покриття відрізняються високою міцністю і стійкістю до зносу [101]. Аморфні покриття нікелю, що містять фосфор мають гарну корозійну стійкість, електрохімічні та спеціальні магнітні властивості [102]. Співосадження нікелю з фосфором дозволяє отримувати мікрокристалічні покриття [103], в деяких випадках з аморфною структурою, що значною мірою впливає на магнітні властивості даних осадів [104]. В якості джерела фосфору при отриманні нікель-фосфорних покриттів використовуються сполуки фосфору (I) і (III), а саме фосфорноватисті або фосфористі кислоти, або їх розчинні солі (гіпофосфіти, фосфіти) [101, 104]. При дослідженні процесу електрохімічного осадження осадів  $Ni-P$  з простих електролітів, як правило, використовуються сульфатні і сульфаматні розчини [105, 106].

Зміна кислотності розчину нікелювання в значній мірі впливає на вихід за струмом і якість покриттів. При низьких значеннях рН (нижче 1–2) нікель

з цих електролітів майже не осаджується, а на катоді виділяється водень [93]. Відомо, що підвищення концентрації солі металу в розчині знижує значення рН, при якому починається утворення нерозчинних гідратів. Останні при електролізі включаються в покриття, знижують його якість, міцність, зчеплення з основою. Для запобігання цьому явищу необхідно використовувати буферні добавки. Роль такої добавки в більшості випадків виконує борна кислота. [107]. Альтернативним вирішенням завдання інтенсифікації процесу і поліпшення якості покриттів Ni-P є використання в електролітах осадження замість боратної кислоти карбонових кислот, що підтримують стабільне значення рН як в об'ємі електроліту, так і в прикатодному шарі. Були запропоновані і досліджені електроліти для електроосадження покриттів нікель-фосфор, що містять моно- і дикарбонові [108, 109], ацетатно-хлоридні [110], сульфатно-сукцінатно-хлоридні кислоти [111].

Для отримання покриттів із заданими властивостями важливим є розуміння механізму співосадження нікелю і фосфору, мікроструктури, а також фізико-хімічних властивостей одержуваних осадів. Електроосадження нікель-фосфорних покриттів являє собою складний процес, який включає в себе ряд електрохімічних реакцій. В роботі [103] зазначено, що ранні стадії електроосадження Ni-P включають в себе первинне, зародження Ni та наступну стадію утворення осаду Ni-P. Запропоновано прямий і непрямий механізми співосадження нікелю і фосфору. Відповідно до першого механізму, формування покриття відбувається шляхом прямого електрохімічного відновлення фосфору до елементарного стану [112]. Прямий механізм включає наступні реакції:

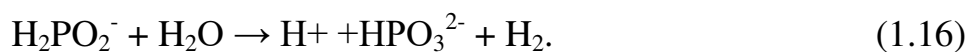
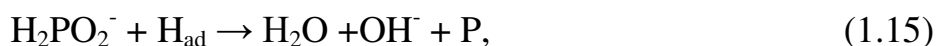
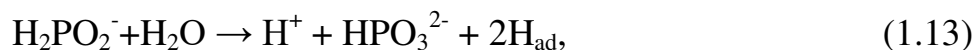


Однак, авторам [113] не вдалося отримати чисту фазу фосфору електролізом з водних розчинів. Тому ряд дослідників дотримуються думки, що співосадження фосфору протікає по непрямому механізму. Передбачається, що фосфоровмісна оксикислота відновлюється до фосфіну, який окиснюється  $\text{Ni}^{2+}$  до фосфору, що утворюється у вигляді адатомів. При цьому, іони нікелю відновлюються до металевого нікелю. Цим процесам відповідають наступні рівняння [105]:

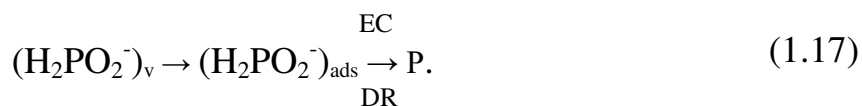


Непрямий механізм обґрунтовують тим фактом, що фосфін був кількісно виявлений під час осаження покриття Ni-P [114]. Передбачається, що фосфін адсорбується на матриці. Оскільки  $\text{PH}_3$  знаходиться в газоподібному стані, він знаходиться в деяких нанополостях [115]. Відповідно до реакції (1.11) вихід за струмом фосфіну залежить від рН розчину [116].

Поряд з протіканням електрохімічних процесів показана можливість осаження покриттів Ni-P по реакції диспропорціонування, яка має місце при хімічному осаженні покриттів Ni-P [112, 117]. Запропоновано наступний механізм протікання цього процесу:



В роботі [117] запропоновано наступну схему відновлення фосфору з гіпофосфіт-аніону:



Відповідно до цієї схеми, формування покриття включає електрохімічну реакцію (EC) та реакцію диспропорціонування (DR). Гіпофосфітний аніон адсорбується на поверхні електрода, де його відновлення може протікати за хімічним і електрохімічним шляхом.

Найважливішим фактором, що обумовлює ті чи інші властивості покриттів Ni-P, є вміст у них фосфору, який в свою чергу, сильно залежить від складу електроліту, температури і рН розчину, густини струму електроосадження, наявності перемішування [118].

Покриття Ni-P можуть бути класифіковані за вмістом фосфору в осадах. Це покриття з низьким (1–5 % (мас.)), середнім (5–8 % (мас.)) і високим вмістом фосфору (> 8 % (мас.)) [101]. Осади, що містять до 6,4 % (мас.) фосфору, є пересиченими твердими розчинами з гранецентрованою кубічною решіткою, а осади з 9,2 % (мас.) фосфору стають аморфними [119, 120].

Згідно з діаграмою фазової рівноваги, покриття Ni-P має багато стабільних станів в залежності від вмісту фосфору. При кристалізації формується фаза ГЦК-нікелю, а також фаза Ni<sub>3</sub>P [121]. Більшість дослідників погоджуються з тим, що перехід від кристалічного стану до аморфного відбувається при вмісті фосфору в покритті в межах 8–10 % (мас.) [122–124].

Відомо, що після відпалу при температурі 400°C аморфна фаза кристалізується з утворенням стійких фаз Ni-ГЦК, хімічних сполук Ni<sub>3</sub>P [101] і Ni<sub>2</sub>P [123]. Загальна кристалізація супроводжується значним збільшенням твердості, яке обумовлене наявністю інтерметалевих сполук Ni<sub>3</sub>P і Ni<sub>2</sub>P. В роботі [124] показано, що осаджені плівки Ni-P з високим вмістом фосфору мають меншу твердість (близько 500 кг/мм<sup>2</sup>), ніж після термообробки (900–1000 кг/мм<sup>2</sup>). В [125–127] показано, що

нанокристалічний композит Ni-P, з вмістом фосфору 5–9 % (мас.), має твердість близько 700 кг/мм<sup>2</sup> і високу корозійну стійкість.

Включення фосфору в нікелеве покриття впливає на внутрішні напруження і якість покриттів. Наявність внутрішніх напружень пов'язане зі структурними змінами кристалічної решітки покриттів, які відбуваються в результаті включення фосфору в осад. В покриттях Ni-P відбувається стиснення осаду, що викликає внутрішні напруження розтягнення [106]. У [115] показано, що аморфне покриття Ni-P, отримане з сульфатного електроліту, має значно менші внутрішні напруження, ніж покриття з кристалічною структурою.

Гальванічні аморфні покриття Ni-P широко застосовуються в промисловості для отримання магнітного осаду підвісок в комп'ютерних жорстких дисках [128]. Крім того покриття сплавом Ni-P використовують для конструювання гнучких і гнучко-жорстких друкованих плат [129]. Осади Ni-P є досить ефективними в якості захисних покриттів для підвищення корозійної стійкості мікроелектронних контактів, надійність яких визначає термін служби всього пристрою. Підвищена корозійна стійкість аморфного Ni-P обумовлена його однорідністю і відсутністю дефектів, таких як границі зерен, які є найбільш корозійно уразливими місцями [130].

Нікель-фосфорні електроди є досить перспективним матеріалом для реакції виділення водню. Висока каталітична активність виявлена при вмісті фосфору в покритті від 8 до 11 % (мас.) [131, 132]. Бурхард [112, 133] припустив, що енергія зв'язку між адсорбованим воднем і електродом залежить від електронної структури осаду Ni-P.

Механізм високої каталітичної активності залишається спірним. Деякі дослідники пов'язують каталітичну активність нікель-фосфорних покриттів з високим коефіцієнтом шорсткості їх поверхні і утворення нанопор [134]. Таким чином, активність електродів на основі Ni-P може бути пов'язана з структурним станом покриттів [135].

Магнітні властивості осадів Ni-P також залежать від вмісту фосфору в покритті. Для покриттів Ni-P з низьким вмістом фосфору характерні високі значення коерцитивної сили, залишкової намагніченості та намагніченості насичення [136]. Парамагнітний момент збільшується в міру збільшення вмісту фосфору. Встановлено, що перехід від феромагнітного до парамагнітного стану відбувається при вмісті фосфору в осадах близько 15 % (ат.) [137].

Магнітні покриття є важливими складовими багатьох мікроелектромеханічних систем, включаючи магнітні самописці, мікромагнетики або магнітні мікроактиватори. Тому розробка даних матеріалів представляє особливий інтерес [138].

#### 1.4 Обґрунтування мети досліджень

Літературний аналіз свідчить про те, що композиційні покриття на основі нікелю мають вельми корисні функціональні властивості. Зазвичай, композиційні покриття Ni-TiO<sub>2</sub> та Ni-CeO<sub>2</sub> одержують електролізом суспензійних електролітів, що містять дисперсні частинки. Відомості про електроосадження покриттів Ni-CeO<sub>2</sub> із розчинів, які містять водорозчинну сіль церій (III) носять епізодичний характер. Даних щодо електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із електролітів з розчинними солями титану в літературних джерелах не наведено.

Електроосадження композитів традиційно проводять із сульфатних, хлоридних та сульфаматних електролітів. Систематичні дані, що стосуються електроосадження покриттів Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> та Ni-P із екологічно безпечного метилсульфонатного електроліту відсутні. Незважаючи на малодослідженість метилсульфонатних електролітів, в роботах останніх років представлено обнадійливі результати застосування нового типу

електроліту на основі метансульфонової кислоти [139–141]. Метилсульфонати багатьох металів високо розчинні у воді [142, 143], метансульфонова кислота екологічно безпечна та її аніони є хімічно та електрохімічно інертними у досліджуваних системах [143].

З огляду на актуальність проблематики синтезу нових наноструктурованих матеріалів з широким спектром функціональних властивостей, важливою задачею є системне дослідження закономірностей їх одержання із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів. Вирішення поставленої задачі потребувало:

1) встановлення залежностей складу композитів Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> та Ni-P, одержаних із метилсульфонатних електролітів від умов електролізу;

2) встановлення кінетичних характеристик та механізму співосадження нікелю і фосфору;

3) визначення умов електролізу, що уможливають одержання композитів на основі нікелю із електролітів, які містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази;

4) встановлення кінетичних параметрів фотодеструкції органічного барвника на поверхні композиту нікелю з титан діоксидом з урахуванням перебігу сторонніх процесів, що супроводжують фотокаталіз;

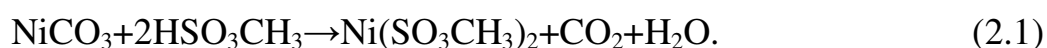
5) встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними, фото- та електрокаталітичними властивостями композитів, одержуваних із метилсульфонатного електроліту, та їх складом, наноструктурою та морфологією.

## РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Реактиви та електроліти

В роботі використовували сертифіковані *реактиви марки «х.ч.»*: метилсульфонова кислота фірми BASF (70 %); титан діоксид Р 25 (Degussa), який представляє суміш анатазу і рутилу (80:20), із середнім діаметром частинок 30 нм; нікель сульфат; церій карбонат; нікель карбонат; соль Мора; калій хлорид; амоній молібдат; амоній метаванадат; 0,1 н стандарт-титри (Трилон Б, калій біхромат, натрій тіосульфат, йод); метиловий оранжевий; мурексид; фенілантралінова кислота; дифеніламін; *реактиви марки «ч.д.а.»*: натрій гіпофосфіт; нікелевий карбонільний порошок; титан хлорид (15 %); натрій хлорид; нітратна кислота (56 %); сульфатна кислота (10 %); натрій гідроксид; ортофосфорна кислота (85 %); аміак (30 %); амонія хлорид; боратна кислота; амоній персульфат; гідроген пероксид (30 %); хлоридна кислота (10 %); крохмаль.

Розчин нікель метилсульфонату, концентрація 1,6 М, отримували при взаємодії метансульфонової кислоти та нікель карбонату:



Розчин церій метилсульфонату синтезували використовуючи метансульфонову кислоту та церій карбонат:



Композиційні покриття Ni-TiO<sub>2</sub> отримували із метилсульфонатного електроліту суспензійного типу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Склад електроліту для осадження покриттів Ni-TiO<sub>2</sub>

Компоненти електролітів	Концентрація компонентів, М	рН електроліту
Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	3
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,7	
TiO <sub>2</sub>	1 г/л; 2 г/л; 3 г/л; 5 г/л; 7 г/л; 10 г/л	

Для електроосадження покриттів Ni/TiO<sub>2</sub> та Ni/CeO<sub>2</sub> із істинного розчину використовували метилсульфонатні електроліти, що містили водорозчинні прекурсори дисперсної фази (табл. 2.2). У випадку покриттів Ni/TiO<sub>2</sub> до електроліту нікелювання додавали титан (IV) хлорид. Джерелом церію слугував розчин церій (III) метилсульфонату.

Таблиця 2.2 – Склад електролітів, що містять водорозчинні прекурсори

Компоненти електролітів	Концентрація компонентів, М	рН електроліту
Покриття Ni/TiO <sub>2</sub>		
Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,29; 0,5; 1	-0,5
TiCl <sub>4</sub>	0,5	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5	
Покриття Ni/CeO <sub>2</sub>		
Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	1; 2
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,7	
Ce(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,01; 0,02; 0,05	

Покриття Ni-P отримували із сульфатного та метилсульфонатного електролітів, які містили перемінну концентрацію натрій гіпофосфіту. Склад електролітів наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Склад електролітів для осадження покриттів Ni-P

Компоненти електролітів		Концентрація компонентів, М	рН електроліту
Сульфатний електроліт	Метилсульфонатний електроліт		
NiSO <sub>4</sub>	Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	2; 2,5; 3
NaCl	NaCl	0,3	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,7	
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	0,03; 0,05; 0,07; 0,12	

Значення рН розчинів контролювали за допомогою іономіра універсального ЕВ-74 з комбінованим електродом ЕСК-10601/7. Задані значення рН корегували за допомогою розчинів натрій гідроксиду, метансульфонатної та сульфатної кислот.

## 2.2 Аналіз електролітів

Вміст іонів нікелю в метилсульфонатному електроліті визначали за допомогою об'ємного трилонометричного методу, який полягає в комплексометричному титруванні досліджуваного розчину 0,1 н розчином Трилону Б за присутності аміачного буфера та індикатора мурексиду [144].

Вміст нікелю розраховували за формулою:

$$X^{\text{Ni}^{2+}} = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ}} \cdot E_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{пр}} \cdot V_{\text{а}}}, \quad (2.3)$$

де  $C_{\text{ТрБ}}$  – концентрація Трилону Б, 0,1 н;

$V_{\text{ТрБ}}$  – об'єм Трилону Б, мл;

$V_{\text{к}}$  – об'єм мірної колби, мл;

$V_{\text{пр}}$  – об'єм проби, мл;

$V_{\text{ал}}$  – об'єм аліквоти, мл;

$E_{\text{Ni}}$  – хімічний еквівалент нікелю.

Концентрацію іонів церію (III) у розчині церій метилсульфонату визначали за допомогою комплексометричного методу з використанням солі Мора [144]. Попередньо церій (III) окиснювали до церій (IV) з використанням амоній персульфату. Надлишок персульфату руйнували кип'ятінням. Досліджуваний розчин титрували сіллю Мора за присутності індикатору фенілантралінової кислоти. При розрахунку концентрації іонів церію (III) враховували, що 1 мл солі Мора відповідає 14,1 мг церію в розчині. Перед аналізом встановлювали титр розчину солі Мора.

Концентрацію натрій гіпофосфіту в електролітах нікелювання визначали методом зворотного титрування йоду натрій тіосульфатом за присутності крохмалю. Метод полягає в тому, що гіпофосфіт окиснюється в кислому середовищі до фосфіту [144]. Вміст натрій гіпофосфіту (г/л) розраховували за формулою:

$$C = \frac{b \cdot 0,00265k \cdot 1000}{a}, \quad (2.4)$$

де  $b$  – кількість 0,1 н йоду, витраченого на окиснення гіпофосфіту, мл;

0,00265 – теоретичний титр 0,1 н натрій тіосульфату по натрій гіпофосфіту, г/мл;

$k$  – коефіцієнт нормальності йоду;

$a$  – кількість вихідного розчину взятого для аналізу, мл.

$$b = VZ - V_1, \quad (2.5)$$

де  $V$  – об'єм йоду, доданого до проби, мл;

$V_1$  – об'єм натрій тіосульфату, що пішов на титрування надлишку йоду, мл;

$Z$  – співвідношення концентрацій розчинів натрій тіосульфату і йоду.

Визначення концентрації гідроген пероксид в метилсульфонатному електроліті, який містив титан (IV) хлорид, засновано на його титруванні калій перманганатом ГОСТ 10929-76. При розрахунку враховували, що один мілілітр 0,1 н розчину калій перманганату відповідає 0,0017 г  $H_2O_2$ .

### 2.3 Визначення гранулометричного складу дисперсії $TiO_2$ в електроліті

Дисперсний аналіз суспензійних розчинів проводили методом седиментації в гравітаційному полі. Для розрахунку розміру наночастинок вимірювали швидкість осідання дисперсної фази. В якості підготовчих заходів проводили ультразвукову обробку та перемішування суспензії. Джерелом ультразвуку слугував диспергатор УЗДН-А з робочою частотою генератора 22 кГц.

Криву седиментації отримували за допомогою цифрових аналітичних вагів Vibra НТ. Частинки дисперсної фази седиментували на чашечку, розташовану в циліндрі з електролітом, що містив порошок  $TiO_2$  (рис. 2.1а). Схема установки для седиментаційного методу аналізу зображена на рисунку 2.1б.

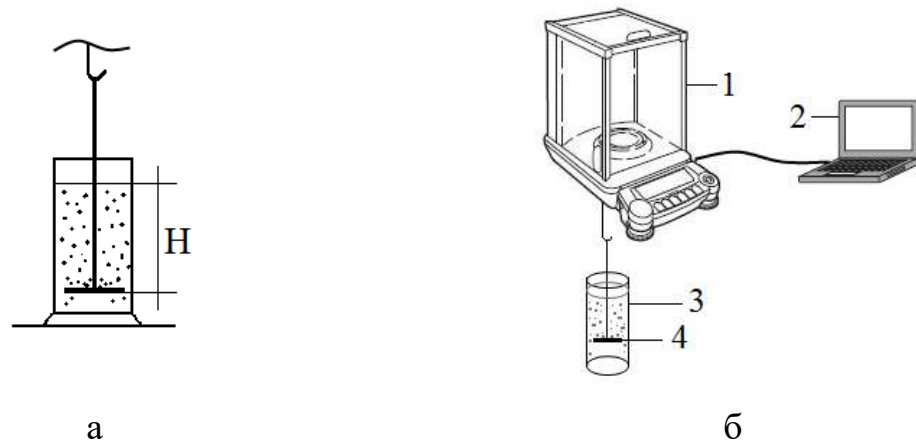


Рисунок 2.1 – Схема установки для седиментаційного методу аналізу:  
1 – ваги; 2 – ноутбук; 3 – циліндр з електролітом-суспензією; 4 – чашечка

Результати обробляли за допомогою метода Цурюпи [145].

Диференціальна функція розподілу в загальному вигляді описується рівнянням:

$$F = 4Q_m \cdot \frac{r \cdot r_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3} \quad (2.6)$$

де  $Q_m$  – стала, яка відповідає максимальній кількості порошку, що седиментував за нескінченно великий інтервал часу, г;

$r$  – радіус частинок, м;

$r_0$  – стала.

Сталу  $r_0$  розраховували за формулою:

$$r_0 = \sqrt{\frac{9\eta \cdot H}{2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \tau_0}}, \quad (2.7)$$

де  $\eta$  – в'язкість середовища;

$\rho, \rho_0$  – густина частинок і середовища;

$H$  – висота стовпа суспензії;

$\tau_0$  – половинний час седиментації.

Для знаходження  $Q_m$  рівняння седиментації записували у вигляді:

$$\tau/m_\tau = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m, \quad (2.8)$$

де  $\tau$  – час седиментації;

$m_\tau$  – маса частинок, що осіли на чашечку за певний період часу.

У координатах  $\tau/m_\tau$ – $\tau$  це рівняння прямої лінії. Котангенс кута нахилу прямої до осі  $\tau$  дорівнює  $Q_m$ . Відрізок, який відсікається на осі ординат дорівнює  $\tau_0/Q_m$ . Для встановлення інтервалу розміру частинок визначали мінімальний та максимальний радіуси цих частинок.

Мінімальний радіус частинок:

$$r_{\min} = r_0 \cdot (0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}, \quad (2.9)$$

За максимальне значення радіуса частинок брали величину:

$$r_{\max} = 3r_0, \quad (2.10)$$

Задавши ряд значень радіусів частинок в інтервалі  $r_{\min} - r_{\max}$ , за рівнянням (2.6) будували диференціальну криву розподілу.

#### 2.4 Електроосадження композиційних покриттів

Електроосадження покриттів на основі нікелю товщиною 25 мкм (Ni-TiO<sub>2</sub>, Ni-P, Ni/CeO<sub>2</sub>) та 10 мкм (Ni/TiO<sub>2</sub>) проводили в гальваностатичному

режимі із заданими параметрами електроосадження (табл. 2.4). В якості джерела струму використовували прилад VVP Electronics Home Tools.

Таблиця 2.4 – Параметри електроосадження

Покриття	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Температура, °С	Перемішування магнітною мішалкою
Ni-TiO <sub>2</sub>	2, 3, 5, 7	60	+
Ni-P			–
Ni/CeO <sub>2</sub>			–
Ni/TiO <sub>2</sub>	10, 20, 30, 40, 50	30	–

Покриття осаджували на поверхню зразків мідної фольги розміром 3×2 см. Мідні зразки попередньо знежирювали за допомогою натрій карбонату та обробляли в травильному розчині, що представляв собою суміш сульфатної та нітратної кислот у співвідношенні 1:1. Анодом слугував нікель марки НПАН, попередня обробка якого включала травлення в розчині сульфатної кислоти протягом 1 хв. Об'єм електроліту електроосадження складав 200 мл. Електроосадження нікелевої матриці та композиту (рис. 2.2) проводили при перемішуванні електроліту за допомогою магнітної мішалки.

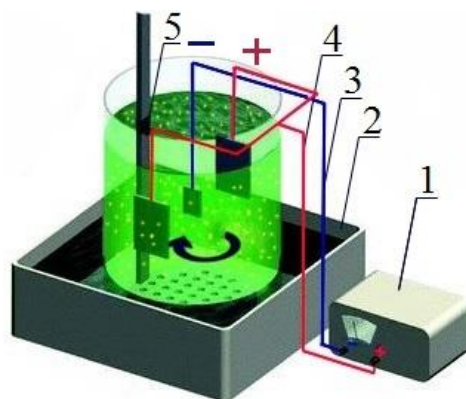


Рисунок 2.2 – Схема установки для електроосадження: 1 – джерело струму, 2 – водяна баня, 3 – катод, 4 – анод, 5 – термометр

Швидкість перемішування 500 об/хв. Метилсульфонатний електроліт, що містив порошок  $\text{TiO}_2$ , перед дослідженням перемішували протягом 30 хв. Формування нікелевої матриці з розвиненою поверхнею проводили з електроліту, що містив карбонільний порошок нікелю (ГОСТ 9722-97) з розміром частинок близько 3 мкм.

## 2.5 Аналіз складу композиційних покриттів

Вміст титану, церію та фосфору в покриттях  $\text{Ni-TiO}_2$ ,  $\text{Ni/TiO}_2$ ,  $\text{Ni/CeO}_2$  та  $\text{Ni-P}$ , відповідно, визначали рентгенофлуоресцентним методом [146] з використанням рентгенівського енергодисперсійного спектрометра СЕФ-01-М-1 "СПРУТ".

Вміст титан діоксиду в композиційному покритті  $\text{Ni-TiO}_2$  розраховували по різниці мас композиту та нікелю, що входив до складу покриття. Вміст нікелю розраховували за аналітичною концентрацією іонів нікелю (II) в суміші сульфатної та нітратної кислот після розчинення в ній композиційного покриття (10 мкм). Аналіз проводили прямим комплексометричним методом з використанням Трилону Б та мурексиду. Масу нікелю визначали за формулою:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ}} \cdot M}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (2.11)$$

де  $m_{\text{Ni}}$  – маса нікелю в композиційному покритті, г/л;

$C_{\text{ТрБ}}$  – концентрація Трилона Б, моль/л;

$V_{\text{ТрБ}}$  – об'єм розчину Трилона Б, мл,

$M$  – молярна маса нікелю, г/моль;

$V_1$  – об'єм розчину сульфатної кислоти (10 %), мл;

$V_2$  – об'єм аліквоти, мл.

Для визначення вмісту фосфору в покриттях їх попередньо розчиняли в суміші сульфатної (10 %) та нітратної (10 %) кислот, співвідношення кислот становило 4:1, із додаванням 13,2 г/л амоній персульфату. Фосфор, що міститься в осадах окиснюється при цьому до P(V) і переходить в розчин у вигляді ортофосфат-аніону. Кількісне визначення концентрації цього аніону проводили за допомогою диференціального фотоколориметричного методу [147]. Суть методу полягає в тому, що ортофосфати утворюють з солями ванадію та молібдену сполуку складу  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot 11H_2O$  жовтого кольору. Для побудови калібрувального графіку (рис. 2.3) використовували 14,6 моль/л ортофосфору кислоту. Методом розведення готували стандартні розчини, які містили перемінну концентрацію ортофосфору кислоту. Оптичну густину сполуки, що утворилась в результаті хімічної реакції, вимірювали на КФК-2 з зеленим світлофільтром в кюветах товщиною 10 мм.

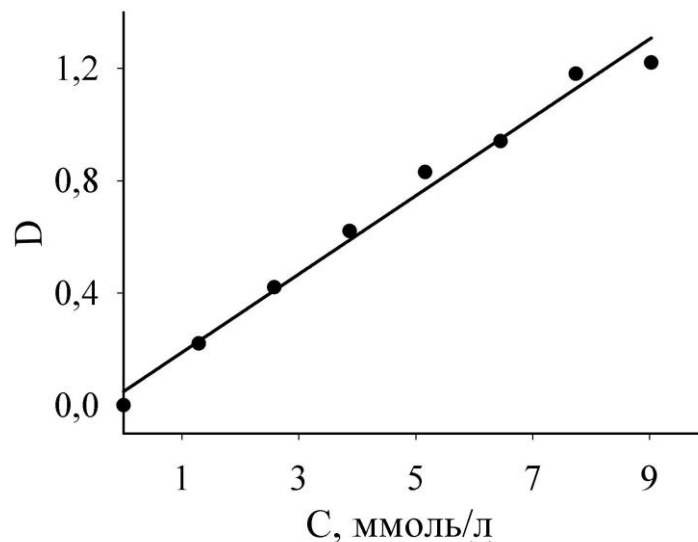


Рисунок 2.3 – Калібрувальний графік для визначення концентрації фосфору, що входить до складу сполуки  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot 11H_2O$

Вміст фосфору в покритті масою  $m_{oc}$ , що було розчинено в суміші кислот:

$$m_p = \frac{M_p \cdot V_{ал}}{1000} \cdot C_x, \quad (2.12)$$

де  $M_p$  – молярна маса фосфору, г/моль;

$V_{ал}$  – об'єм аліквоти, мл;

$C_x$  – концентрація фосфоровмісної сполуки, моль/л.

Вміст фосфору (% мас.) в покриттях:

$$\omega_p = \frac{m_p}{m_{oc}} \cdot 100, \quad (2.13)$$

## 2.6 Вольтамперні дослідження кінетики електродних процесів

Поляризаційні криві одержували за допомогою потенціостата ПІ-50-1, програматора ПР-8 та портативного USB-осцилографа ВМ8020, термостатованої триелектродної скляної електрохімічної комірки (рис. 2.4).

Температура електролітів становила 313 та 333 К. USB-осцилограф ВМ8020 використовували в якості аналого-цифрового перетворювача для реєстрації сигналу на комп'ютері. Пристрій являє собою двухканальний цифровий вольтметр для напруг у діапазоні  $\pm 20$  В. Робочим електродом слугувала платина площею  $1,5 \text{ см}^2$ , на якій осаджували нікель товщиною 10 мкм. Допоміжний електрод – нікель марки НПАН. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний електрод марки ЕВЛ-1М1, з'єднаний з коміркою електролітичним містком. Катодні вольтамперограми виділення нікелю, нікель-фосфору та фосфору отримували зі швидкістю розгортки 2 мВ/с.

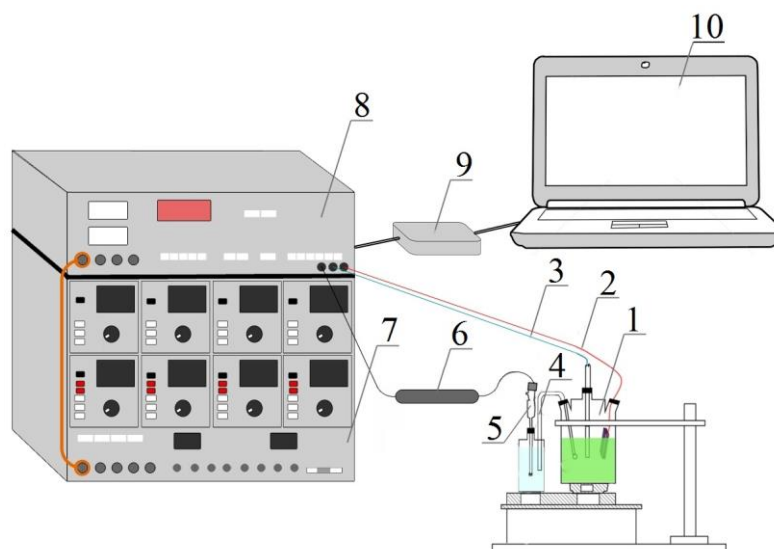


Рисунок 2.4 – Схема установки для одержання поляризаційних кривих: 1 – електрохімічна комірка; 2 – робочий електрод; 3 – допоміжний електрод; 4 – електрохімічний місток; 5 – хлоридсрібний електрод; 6 – електрометр; 7 – програматор; 8 – потенціостат; 9 – USB-осцилограф; 10 – ноутбук.

Для аналізу каталітичних властивостей покриттів Ni-P та Ni/CeO<sub>2</sub> використовували модельну реакцію виділення водню. Дослідження проводили в комірці, яка містила 70 мл одномолярного розчину NaOH.

## 2.7 Дослідження властивостей композиційних покриттів

*Мікротвердість* за Віккерсом вимірювали за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні  $P = 100$  г.

При вимірюванні мікротвердості в якості індентору використовували правильну чотиригранну алмазну пірамідку з кутом при вершині 136° (рис. 2.5).

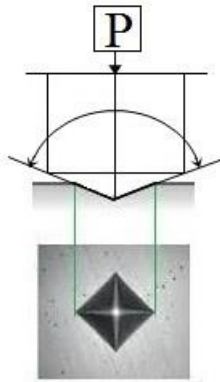


Рисунок 2.5 – Схема визначення мікротвердості за Вікерсом

Значення мікротвердості визначали за формулою [148]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{l^2}, \quad (2.14)$$

де  $l$  – довжина діагоналі відбитка алмазної пірамідки, мкм.

*Внутрішні напруження* покриттів визначали методом гнучкого катоду [149]. Рівняння для розрахунку внутрішніх напружень  $\sigma$  (МПа) має вигляд:

$$\sigma = \frac{E_k \cdot d_k \cdot (d_k + d_{oc}) \cdot z}{3l_p^2 \cdot d_{oc}}, \quad (2.15)$$

де  $E_k$  – модуль пружності матеріалу катодної пластини, МПа;

$d_k$  – товщина катоду, м;

$d_{oc}$  – товщина осаду, м;

$l_p$  – довжина робочої частини катоду, м;

$z$  – відхилення краю катоду від початкового положення, м.

*Ступінь блиску* визначали по відношенню до ступеня відбиття срібного дзеркала за допомогою блискоміру ФБ-2.

*Магнітні властивості* нікель-фосфорних покриттів оцінювали за величиною коерцитивної сили. Петлі гістерезису отримували за допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500 при кімнатній температурі із заданими магнітними полями до 6000 Е.

*Фотокаталітичну активність* Ni-TiO<sub>2</sub> оцінювали за швидкістю деколоризації барвника [150]. Для цього використовували установку зображену на рисунку 2.6. Композиційні покриття площею 3 см<sup>2</sup> поміщали в розчин метилового оранжевого об'ємом 20 мл і піддавали опроміненню за допомогою лампи EXO TERRA Repti Glo10. Діапазон опромінення лампи становив 280–315 нм. Вихідна концентрація метилового оранжевого – 6 мкмоль/л.

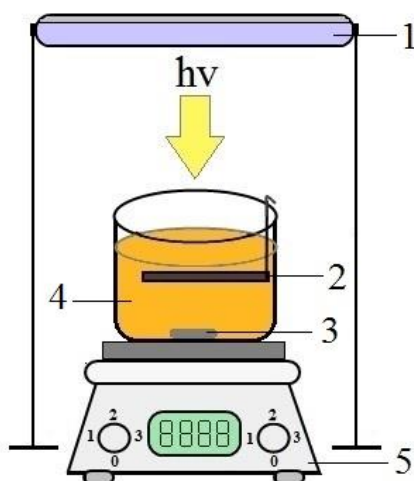


Рисунок 2.6 – Схема установки для дослідження фотокаталітичної активності композиційних покриттів Ni-TiO<sub>2</sub>: 1 – лампа, 2 – покриття, 3 – перемішувач, 4 – розчин барвника, 5 – магнітна мішалка

Інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину визначали за оптичною густиною із використанням КФК-2-УХЛ 4.2 та світлофільтру, що відповідає довжині хвилі 490 нм. Виміри проводили протягом 280 хв з інтервалом 40 хв.

Залежність оптичної густини розчину метилового оранжевого від концентрації в досліджуваному діапазоні концентрацій барвника носить лінійний характер (рис. 2.7). Тому концентрацію барвника визначали виходячи із значень оптичної густини за лінійним рівнянням Бугера-Ламберта-Бера.

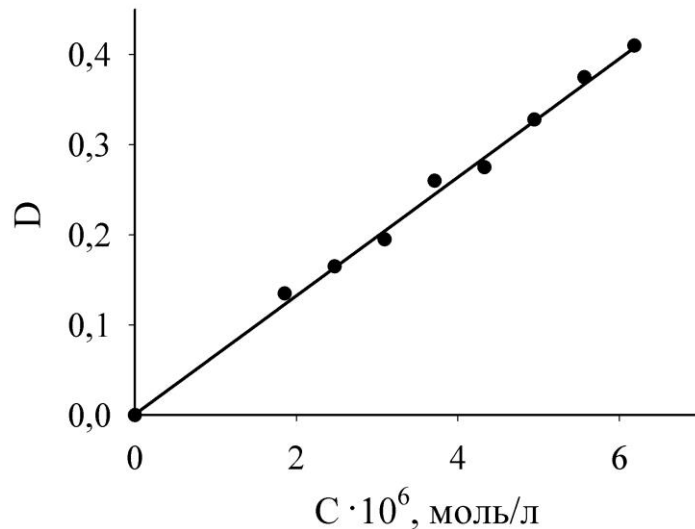


Рисунок 2.7 – Калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації метилового оранжевого

## 2.8 Структура та морфологія композиційних покриттів

*Структуру гальванопокриттів* вивчали методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованому  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Розрахунок розмірів кристалітів проводили за формулою Шеррера [151]:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{(\beta \cdot \cos \theta)}, \quad (2.16)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  
 $\beta$  – уширення лінії зразка, обумовлене розмірами кристалітів;  
 $k$  – константа;  
 $\theta$  – кут дифракції.

*Дослідження морфології поверхні покриттів* проводили з використанням скануючого електронного мікроскопу PEM-106I та Zeiss EVO 40XVP із енергодисперсійним аналізатором (EDX, Oxford INCA Energy 350).

## 2.9 Статистична обробка експериментальних даних

Обробка експериментальних даних проводилась за допомогою точкової оцінки [152]. Всі вимірювання повторювалися послідовно не менше трьох разів. Значення вимірюваних величин усереднювалися, середньоквадратичне відхилення  $\Delta x$  розраховувалося за формулою [152]:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \left( x_i - \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{3} \right)^2}{2}} \quad (2.17)$$

Величина  $\Delta x$  не перевищувала 5%.

### РОЗДІЛ 3

## КОМПОЗИТИ Ni-TiO<sub>2</sub>, ОДЕРЖАНІ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Літературні данні свідчать, що композити Ni-TiO<sub>2</sub> мають вельми цінні експлуатаційні властивості – високу твердість, корозійну стійкість, фотокаталітичну активність. Інкorporація в нікелеву матрицю наночастинок титан діоксиду призводить до збільшення мікротвердості одержуваних композитів [48], яка супроводжується зміною структури осадів. Завдяки каталітичним властивостям титан діоксиду композити Ni-TiO<sub>2</sub> використовуються для вирішення багатьох практичних завдань, таких як фотокаталітичне очищення повітря та регенерація забрудненої води. Титан діоксид має напівпровідникові властивості та в результаті абсорбції на його поверхні електромагнітного випромінювання в ультрафіолетовій області утворюється пара дірка-електрон. Таким чином, виникають окремі центри, що мають відновлювальні та окиснювальні властивості. У водному середовищі, що насичене киснем повітря, відбувається відновлення кисню і окиснення води з утворенням пероксидних аніон-радикалів і гідроксидних радикалів [153], що мають високу реакційну здатність та взаємодіють з різними забруднюючими речовинами, забезпечуючи їх деструкцію [66, 154].

Отже, встановлення основних закономірностей електроосадження композиційних покриттів Ni-TiO<sub>2</sub> та визначення умов електролізу, що дозволяють цілеспрямовано впливати на наноструктуру, вміст дисперсної фази та функціональні властивості являється актуальним завданням.

### 3.1 Вплив умов електроосадження на вміст $\text{TiO}_2$ в композитах Ni- $\text{TiO}_2$

При нанесенні композиційних покриттів із суспензійних електролітів одним з факторів, від яких залежить вміст дисперсної фази в металевій матриці, є концентрація та розмір інкорпорованих частинок. Диференційні залежності розподілу частинок за розмірами, що отримано безпосередньо після введення порошку титан діоксиду в метилсульфонатний нікелевий електроліт та після перемішування його протягом 30 хв, представлені на рисунку 3.1.

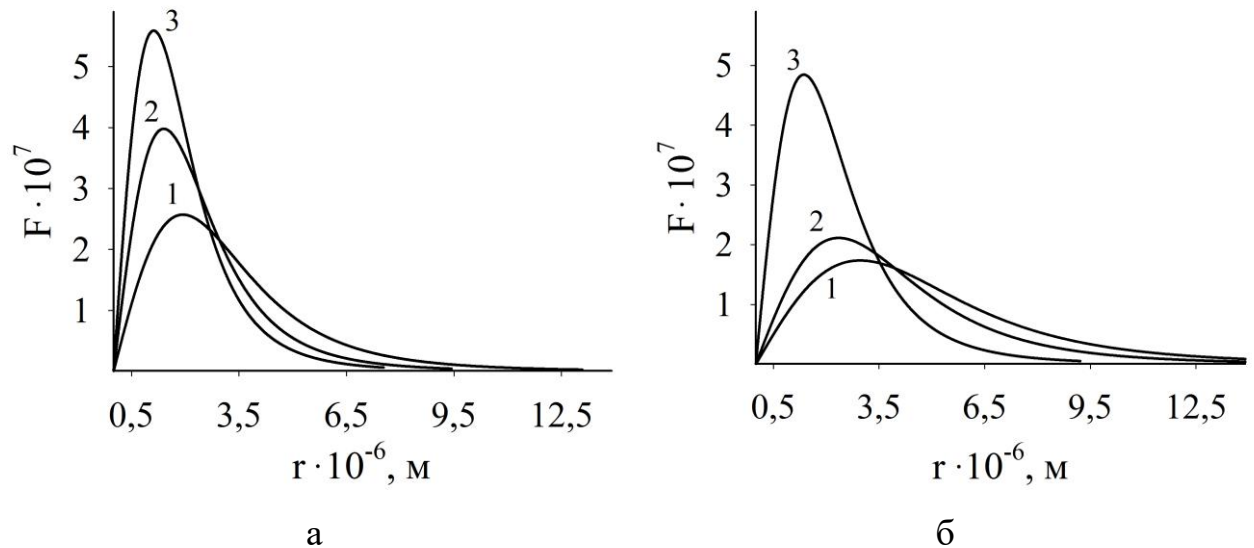


Рисунок 3.1 – Диференційні криві розподілу часток  $\text{TiO}_2$  за розміром, отримані в розчині без витримки (1), через 1 добу (2), через 7 діб (3); вміст  $\text{TiO}_2$  в електроліті, г/л: а – 2; б – 10;  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} 3$

Криві мають досить розмитий максимум. Це вказує на те, що в суспензійному електроліті без витримки в широкому діапазоні розмірів частинок приблизно в однакових кількостях присутні різні фракції дисперсної фази. Значні зміни в розподілі частинок дисперсної фази за розмірами були виявлені при збільшенні інтервалу часу витримки

електроліту без будь-якого впливу (рис. 3.1а). При підвищенні концентрації дисперсної фази в електроліті спостерігається більш широкий діапазон розмірів частинок (рис. 3.1б).

Слід зазначити, що частинки титан діоксиду, з радіусом 30 нм, які мають надлишкову поверхневу енергію, взаємодіють між собою з утворенням агломератів. За певного впливу агломерати здатні розпадатися на частинки менших розмірів. У водному розчині ці агломерати нестійкі, що обумовлює їх подрібнення. Іони, які присутні в електроліті, беруть участь в утворенні подвійного електричного шару, що утворюється на межі між поверхнею частинок дисперсної фази і електролітом, зменшуючи, тим самим, його товщину. Останнє, як відомо, призводить до коагуляції частинок.

Таким чином, при введенні в електроліт порошку титан діоксиду Р 25, що представляє собою полідисперсні агломерати первинних частинок, протікає два протилежні процеси: руйнування агломератів та укрупнення дрібних частинок внаслідок коагуляції. Оскільки час протягом, якого відбувалося фіксування седиментаційної залежності, а саме 2 години, не можна порівняти з інтервалами часу між дослідженнями, то можна прийняти, що диференціальні криві розподілу частинок  $\text{TiO}_2$  за розміром відповідають деяким стаціонарним станам дисперсної системи. Збільшення часу витримки електроліту призводить до звуження діапазону значень радіусів частинок і досягненню рівноважних розмірів частинок  $\text{TiO}_2$ , близьких до 1 мкм.

На підставі проведених досліджень, для отримання відтворюваних даних за складом і властивостями композиційних покриттів  $\text{Ni-TiO}_2$ , було вирішено використовувати суспензійний електроліт, який мав витримку протягом семи діб після його приготування, і проводити 30-хвилинне перемішування перед осадженням композитів.

Дослідження деяких факторів впливу на склад покриттів  $\text{Ni-TiO}_2$  показало, що збільшення концентрації  $\text{TiO}_2$  в електроліті призводить до підвищення вмісту дисперсної фази в осадах (рис. 3.2). Залежність кількості

титан діоксиду в композитах від концентрації частинок в електроліті нелінійна. Значне зростання вмісту частинок  $\text{TiO}_2$  в композиті при низьких концентраціях дисперсної фази в електроліті змінюється виходом на практично постійні значення  $\omega$ , % (мас.).

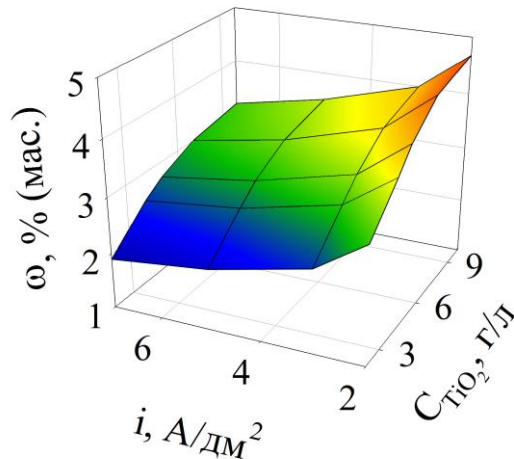


Рисунок 3.2 – Залежність вмісту  $\text{TiO}_2$  в композитах від концентрації дисперсної фази в електроліті та густини струму електроосадження

Збільшення густини струму осадження композитів призводить до деякого зниження вмісту  $\text{TiO}_2$  в осадах, що може бути пов'язано з перерозподілом значень густин струму електроосадження металевої матриці на вільній та умовно зайнятій частинками поверхнях електрода [155]. Це, очевидно, позначиться на складі композиту. Залежність, що представлена на рисунку 3.2, вказує на досить слабку зміну вмісту титан діоксиду в композитах при варіюванні концентрації дисперсної фази в електроліті та густини струму осадження.

При рівномірному розподілі дисперсної фази по товщині композиту частина поверхні, яка припадає на частинки  $\text{TiO}_2$ , пропорційна їх масовому вмісту. Оскільки утворення композиційного покриття відбувається шляхом зарощування частинок дисперсної фази металом, то може скластися ситуація при якій товщина металевої матриці виявиться недостатньою для

інкорпорації всіх частинок, що знаходяться на електродній поверхні, за час, який потрібний для цього процесу. Згідно з рисунку 3.3 стає зрозумілим, що до тих пір, поки не досягнута певна товщина композиційного покриття  $\delta_{\min}$ , його склад змінюється.

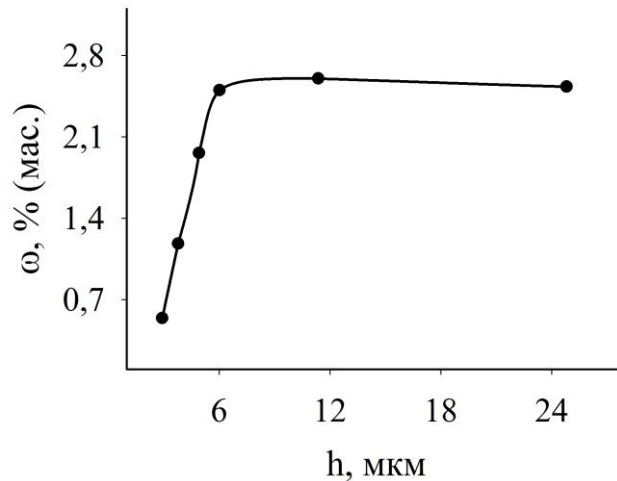


Рисунок 3.3 – Залежність вмісту  $\text{TiO}_2$  в композитах від товщини композитів,  $C(\text{TiO}_2) = 4 \text{ г/л}$ ,  $i = 7 \text{ А/дм}^2$

Вміст титан діоксиду в композитах залишається постійним при значеннях товщини понад 6 мкм. Отже, концентрація  $\text{TiO}_2$  в поверхневому шарі пропорційна вмісту дисперсної фази в покритті. Очевидно, це значення визначається розміром інкорпоруємих частинок. Чим більший розмір частинок і концентрація дисперсної фази, тим більше значення  $\delta_{\min}$ .

### 3.2 Морфологія та структура композиційних покриттів Ni- $\text{TiO}_2$

Інкорпорація титан діоксиду в нікелеву матрицю, очевидно, повинна впливати на структуру покриттів. Морфологія поверхні композиту Ni- $\text{TiO}_2$  є дрібнокристалічною з розмірами зерен трохи меншими порівняно із «чистим» нікелем (рис. 3.4). Крім того, на поверхні двогранних зерен нікелю

добре видно вкраплення титан діоксиду, які представляють собою безформні скупчення частинок меншого розміру.

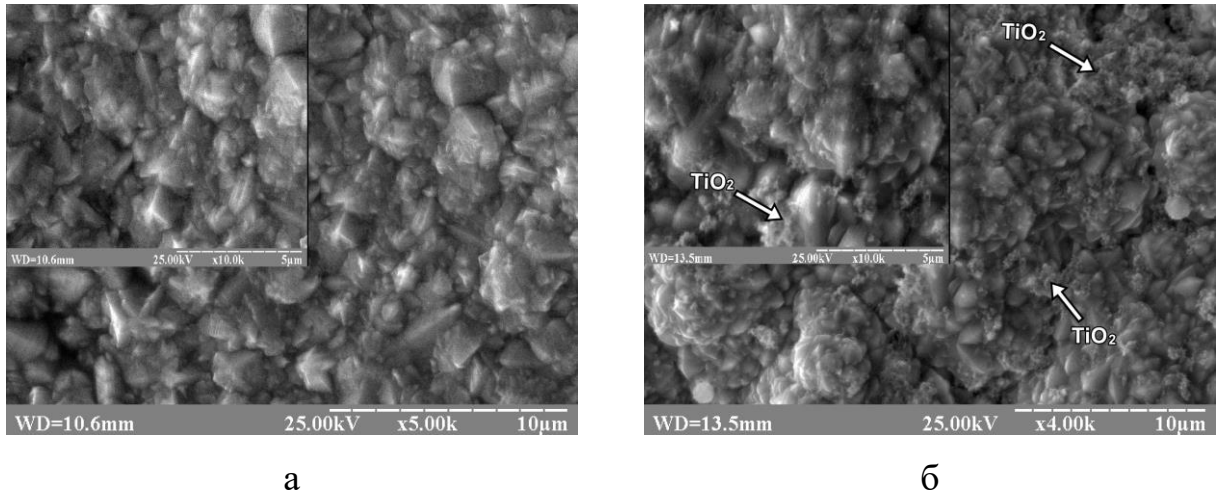


Рисунок 3.4 – Морфологія поверхні нікелевого покриття, одержаного із електроліту: 1М  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ; 0,7 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  без  $\text{TiO}_2$  (а) та за присутності 7 г/л  $\text{TiO}_2$  (б);  $T = 333 \text{ K}$ ,  $i = 2 \text{ A/дм}^2$

Рентгенофазові дослідження композитів показали, що в спектрі присутній слабкі лінії, які відповідають  $\text{TiO}_2$  (рис. 3.5).

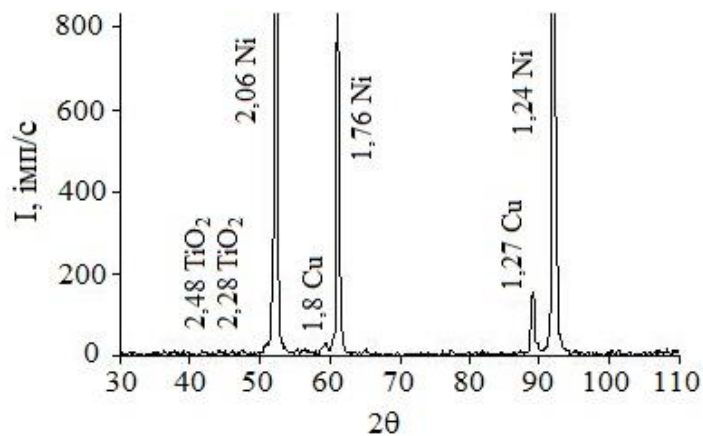


Рисунок 3.5 – Рентгенограма осаду  $\text{Ni-TiO}_2$ , одержаного із електроліту: 1М  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ; 0,7 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 7 г/л  $\text{TiO}_2$   $T = 333 \text{ K}$ ,  $i = 2 \text{ A/дм}^2$

Розмір кристалітів нікелю, що входить до складу композиту, становить 104 нм, що дещо менше, ніж у чистого нікелю, осадженого із метилсульфонатного електроліту (120 нм). Ймовірно, при електрокристалізації нікелю, в умовах адсорбції на поверхні електроду дисперсної фази, відбувається інгібування росту кристалітів, що призводить до зменшення їх розмірів.

### 3.3 Властивості композиційних покриттів Ni-TiO<sub>2</sub>

На структурно залежні властивості покриттів впливають зміни кристалічної структури осадів, які пов'язані з включенням в нікелеву матрицю частинок титан діоксиду. Інкorporація частинок TiO<sub>2</sub> призводить до підвищення мікротвердості покриттів (рис. 3.6).

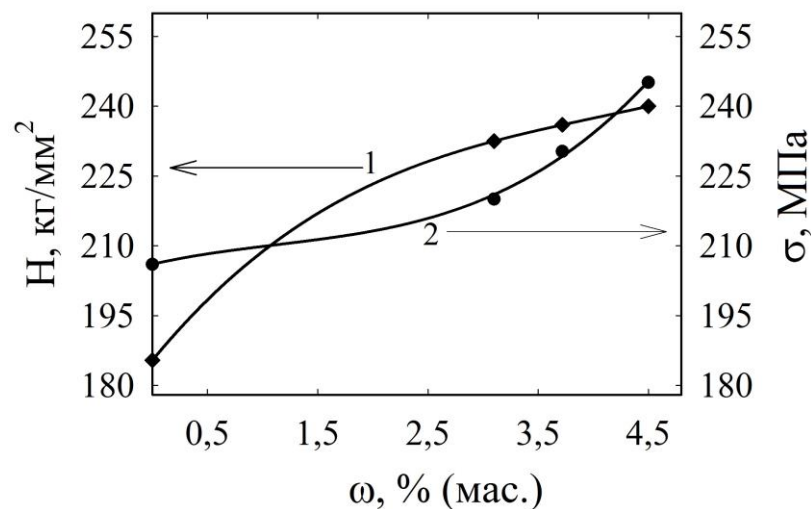


Рисунок 3.6 – Залежність мікротвердості (крива 1) та внутрішніх напружень (крива 2) композитів від вмісту TiO<sub>2</sub> в покритті, одержаному із електроліту: 1М Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0,7 М Н<sub>3</sub>ВO<sub>3</sub>; за присутності в електроліті 7 г/л TiO<sub>2</sub>; Т = 333 К, і = 2 А/дм<sup>2</sup>

Зі збільшенням вмісту дисперсної фази в осадах зростає і їх мікротвердість. Цей ефект може бути описаний відомим рівнянням Холла-Петча [51]:

$$H = 3\sigma_y \quad (3.1)$$

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-0.5} \quad (3.2)$$

де  $\sigma_y$  – межа плинності;

$\sigma_0$  – напруга тертя решітки;

$d$  – розмір кристалітів;

$k$  – константа, що враховує вплив структури границь, ступеня закріплення дислокацій та легування.

Як видно з рівнянь (3.1) і (3.2), мікротвердість металевих осадів залежить від розміру кристалітів. Зменшення  $d$ , виявлене для композитів Ni-TiO<sub>2</sub>, повинно призводити до підвищення мікротвердості покриттів, що дійсно спостерігається в експерименті.

Збільшення вмісту титан діоксиду в композитах підвищує внутрішні напруження розтягнення осадів (рис. 3.6, крива 2). Ці зміни не перевищують 20 %, що цілком узгоджується з незначним спотворенням кристалічної решітки, виявленим в результаті рентгенівських досліджень.

Оскільки фотокаталітична деструкція є гетерогенною реакцією і її швидкість пропорційна поверхні титан діоксиду, доступною для адсорбції реагенту, то збільшення вмісту TiO<sub>2</sub> в композитах має призводити до збільшення каталітично-активної поверхні. Дослідження фотокаталітичної активності композиційних покриттів Ni-TiO<sub>2</sub> показало, що опромінення ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням поверхні композитів, занурених у розчин метилового оранжевого (МО), призводить до деколоризації барвника та як зазначається в [63] його часткової деструкції (рис. 3.7). Це проявляється в зменшенні його концентрації в досліджуваному розчині. Як видно із

рисунку, фотодеструкція МО під дією УФ протікає і без каталізатора Ni-TiO<sub>2</sub>.

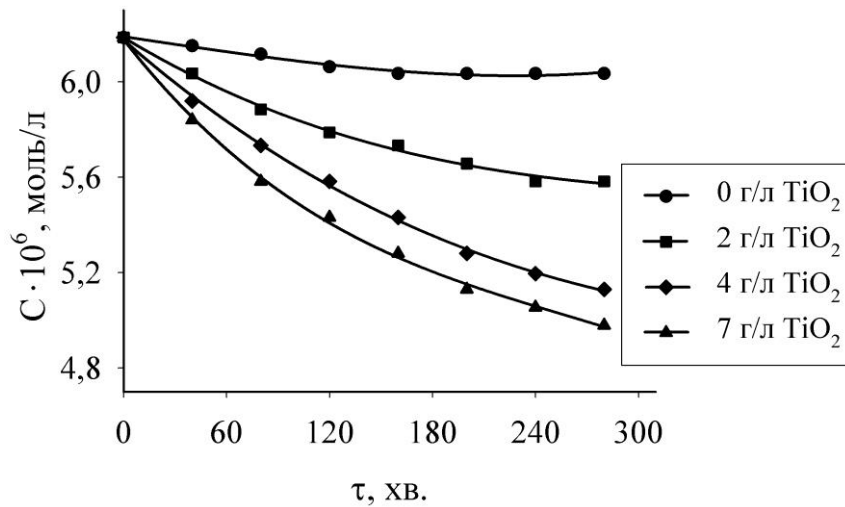
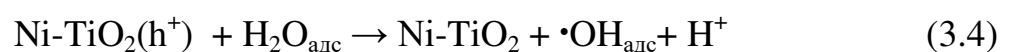


Рисунок 3.7 – Зменшення концентрації барвника під дією ультрафіолетового опромінювання за присутності композитів, одержаних за різної концентрації TiO<sub>2</sub>

Суттєве зниження концентрації барвника за присутності композиту Ni-TiO<sub>2</sub> пов'язано із фотокаталітичною активністю титан діоксиду. Осади з великим вмістом фотокаталітично-активного TiO<sub>2</sub> забезпечують більш повну деструкцію метилового оранжевого в порівнянні з бідними за дисперсною фазі покриттями. Збільшення часу обробки поверхні композитів УФ опромінюванням закономірно призводить до зниження концентрації метилового оранжевого, проте в міру збільшення часу роботи фотокаталізатора інтенсивність зміни концентрації зменшується.

Деструкція МО пояснюється протіканням на поверхні композиту Ni-TiO<sub>2</sub> наступних процесів [52]:



Під дією ультрафіолетового опромінювання електрони на поверхні Ni-TiO<sub>2</sub> переходять з валентної зони в зону провідності, що призводить до утворення електронно-діркової пари. Дірка, мігрує на поверхню TiO<sub>2</sub> і розкладає адсорбовану воду з утворенням гідроксильного радикалу. Останній, в силу високої реакційної активності, взаємодіє з адсорбованим на поверхні композиту барвником.

Оскільки фотокаталітична активність Ni-TiO<sub>2</sub>-каталізатора визначається вмістом частинок титан діоксиду на одиниці його поверхні, цілком доцільними являються методи, що спрямовані на розвинення питомої поверхні матриці. Одним з можливих варіантів збільшення поверхні такої матриці є осадження композитів в присутності металевої дисперсної фази, наприклад, карбонільного порошку нікелю. Слід зазначити, що наявність у нікелю феромагнітних властивостей може сприяти збільшенню кількості інкорпорованих частинок порошку нікелю в нікелеву матрицю при проведенні електроосадження її в магнітному полі. Це може бути реалізовано, якщо для перемішування суспензійного електроліту використовувати магнітну мішалку.

Електроосадження матриці з розвиненою поверхнею проводили із електроліту, що містив:

- нікель метилсульфонат, М: 1,0;
- карбонільний нікелевий порошок, г/л: 0,1; 0,2; 0,5.
- боратная кислота, М: 0,7;

за наступних параметрів: – температура, К: 333; – перемішування, об/хв: 500.

Під час електроосадження утворюється гальванічне покриття із включеннями в нього електропровідних частинок нікелю, на поверхні яких також відбувається розряд іонів нікелю (рис. 3.8а). Це сприяє збільшенню питомої поверхні металевої матриці і міцному зв'язуванню інкорпорованих нікелевих частинок із осадом (рис.3.8б).

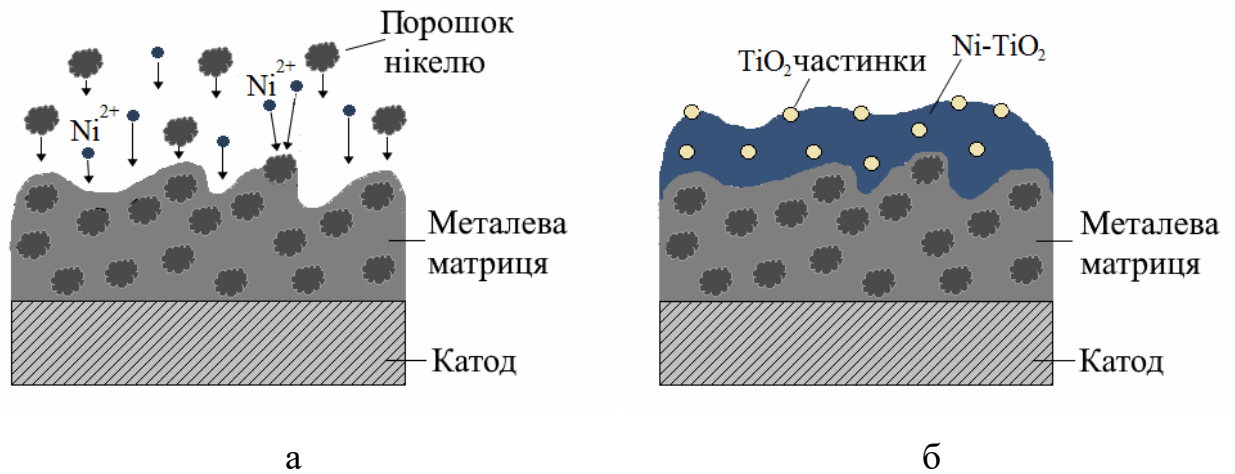


Рисунок 3.8 – Схема формування матриці з розвинутою поверхнею (а) та композиту  $Ni-TiO_2$  на нікелевій матриці з розвинутою поверхнею (б)

На рисунку 3.9б представлена морфологія поверхні композиційного покриття, осадженого на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвинутою поверхнею, яка значно відрізняється від морфології гладенького покриття, що не містить карбонільного порошку нікелю (рис. 3.9а).

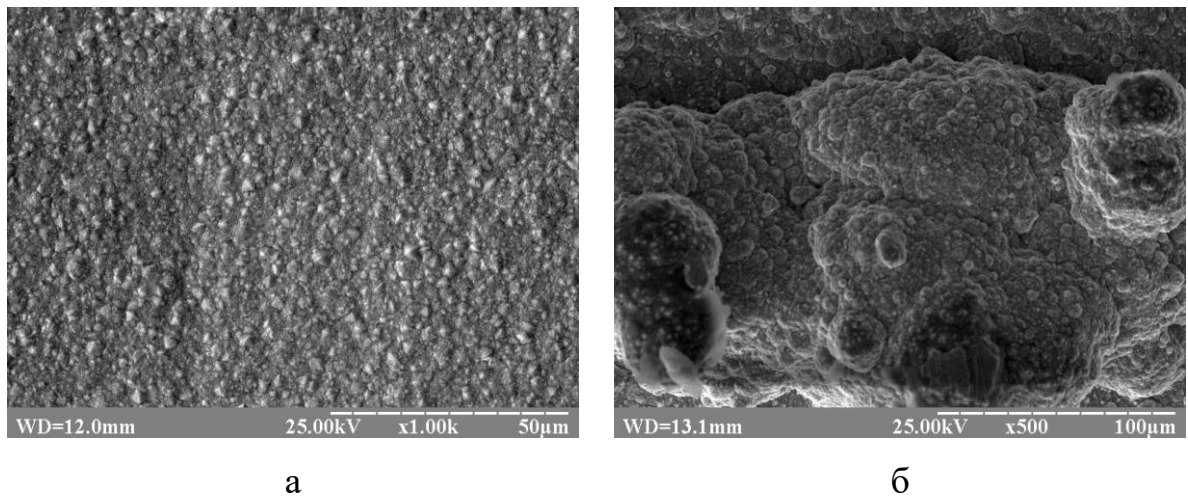


Рисунок 3.9 – Морфологія поверхні композитів  $Ni-TiO_2$ , отриманих на гладенькому електроді (а) та матриці з розвинутою поверхнею (б).

Перш ніж перейти до оцінювання впливу розвинення поверхні композитів необхідно визначити реальну питому поверхню сформованої

таким чином нікелевої матриці та зразка з гладенькою поверхнею. Данні параметри визначали на підставі порівняння даних за значенням перенапруги виділення на них водню в розчині 1 М NaOH при  $i = \text{const}$ .

Дійсно, якщо прийняти, що площа гладенького електроду в першому наближенні дорівнює геометричній, то, використовуючи рівняння уповільненого розряду за гальваностатичних умов, отримаємо вираз для питомої поверхні матриці:

$$S = \exp\left(-\frac{\alpha \cdot F \cdot (\eta_1 - \eta_2)}{R \cdot T}\right) \quad (3.6)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт перенесення;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – температура;

$\eta_1, \eta_2$  – перенапруження виділення водню на електродах з гладенькою та розвиненою поверхнями, відповідно.

Хронопотенціограми виділення водню на електродах з різною величиною істинної поверхні при густині струму  $3,5 \text{ А/дм}^2$  представлені на рисунку 3.10.

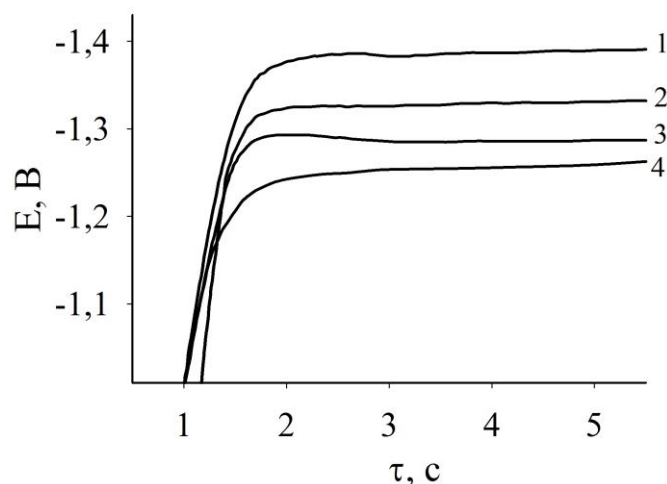


Рисунок 3.10 – Хронопотенціограми виділення водню на нікелевій матриці, отриманій за присутності карбонільного порошку нікелю, г/л: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5

Результати розрахунку по співвідношенню (3.6) показали, що матриці, яка була отримана в присутності порошку нікелю в електроліті осадження, відповідає на порядок більша питома площа, ніж у гладенького зразка (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Геометрична та фотокаталітична характеристики покриттів, отриманих при різній концентрації порошку нікелю.

Концентрація порошку нікелю в електроліті осадження матриці, г/л	Питома поверхня матриці $S$ , $\text{см}^2$	Константа швидкості фотодеструкції $K$ , $\text{хв}^{-1}$
0,0	1	$0,6 \cdot 10^{-3}$
0,1	9	$2,1 \cdot 10^{-3}$
0,2	20	$3,1 \cdot 10^{-3}$
0,5	50	$5,9 \cdot 10^{-3}$

Композити, осаджені на таких матрицях, очікувано проявляють підвищену фотокаталітичну активність (рис. 3.11). Швидкість фотодеструкції барвника змінюється з концентрацією порошку нікелю в електроліті осадження матриці, тобто зі збільшенням питомої поверхні каталізатора.

Слід зазначити, що при осадженні композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  на матрицю з розвиненою поверхнею, дійсна густина струму виявляється істотно нижче, ніж на гладенькому зразку. Однак, вплив густини струму на вміст дисперсної фази в композиті незначний (рис. 3.2).

Для кількісного опису фотокаталітичної активності композиту слід врахувати вплив ряду побічних процесів, які супроводжують гетерогенну реакцію розкладання метилового оранжевого на поверхні  $\text{Ni-TiO}_2$  під дією ультрафіолетового випромінювання.

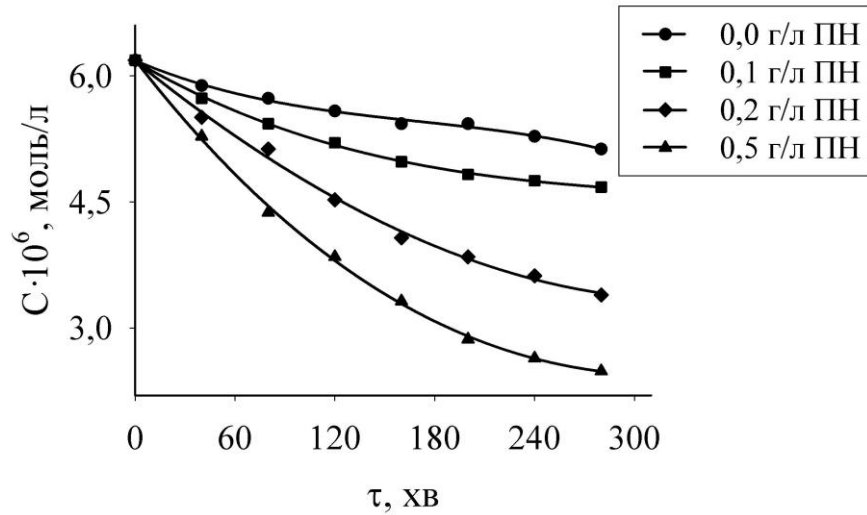


Рисунок 3.11 – Зменшення концентрації барвника під дією ультрафіолетового випромінювання в залежності від концентрації карбонільного порошку нікелю (ПН) в електроліті;  $C(\text{TiO}_2) = 7 \text{ г/л}$ ,  $i = 2 \text{ А/дм}^2$

На рисунку 3.12 представлено залежність зменшення концентрації барвника з урахуванням побічних процесів.

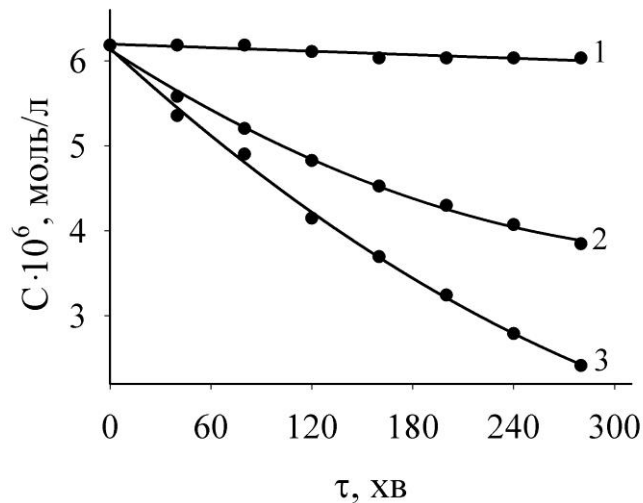


Рисунок 3.12 – Залежність зменшення концентрації барвника під дією УФ без композиту (1) та в присутності одного і того ж зразка  $\text{Ni-TiO}_2$  (2), при заміні зразка  $\text{Ni-TiO}_2$  на новий кожні 40 хвилин (3);  $C(\text{TiO}_2) = 7 \text{ г/л}$ ,  $C(\text{ПН}) = 0,2 \text{ г/л}$ ,  $i = 2 \text{ А/дм}^2$

Як видно з рисунку 3.12, досліджуваний барвник руйнується під дією ультрафіолету і під час відсутності фотокаталізатора. Отже, спостережуваний ефект фотокаталітичної деструкції при введенні Ni-TiO<sub>2</sub> є сумарним і включає в себе зазначену складову. Крім того, необхідно враховувати часткове отруєння фотокаталізатора продуктами фотодеструкції, які адсорбуються на його поверхні. Це можливо відстежити, якщо використовувати новий зразок Ni-TiO<sub>2</sub> в кожному експерименті. Дані, отримані таким чином, вказують на те, що фотокаталітичний ефект знижується з часом використання каталізатора.

Кінетичні криві, виправлені з урахуванням побічних процесів, лінеарізуються в напівлогарифмічних координатах (рис. 3.13), що вказує на псевдоперший порядок реакції фотодеструкції метилового оранжевого на поверхні композиту Ni-TiO<sub>2</sub>.

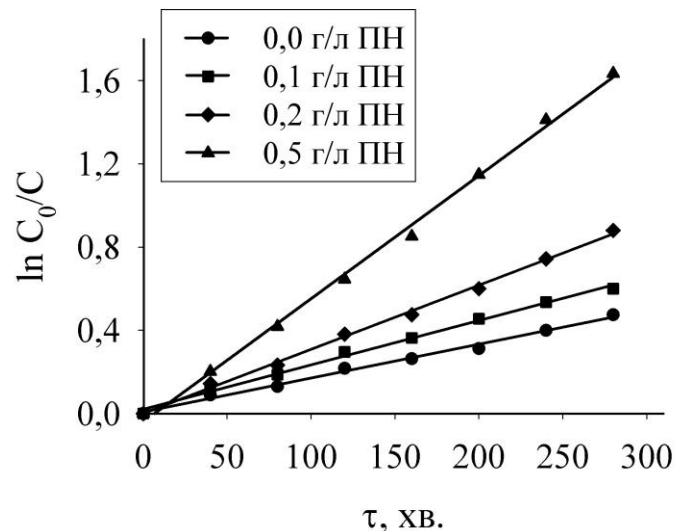


Рисунок 3.13 – Напівлогарифмічні залежності відносних змін концентрації барвника від часу обробки УФ композитів Ni-TiO<sub>2</sub>, одержаних за присутності карбонільного порошку нікелю; C(TiO<sub>2</sub>) = 7 г/л, i = 2 А/дм<sup>2</sup>

Експериментальні константи швидкості реакції фотодеструкції (K), відповідають залежностям представленим на рисунку 3.11 наведені в табл. 3.1.

Очевидно, що значення  $K$  залежать від питомої поверхні зразка:

$$K = K_1 S \quad (3.7)$$

де  $K_1$  – константа швидкості фотодеструкції нормована до одиниці поверхні;

$S$  – питома поверхня зразка.

Якщо прийняти, що механізм і кінетика фотодеструкції на одиниці істинної поверхні каталізатора не змінюються з її ростом, то значення константи  $K$ , що спостерігається, слід пов'язувати із зростанням питомої поверхні. В цьому випадку, залежність  $K$ – $S$  була б така як показано на рисунку 3.14 (суцільна лінія). Однак, якщо прийняти, що поверхня на якій відбувається фотокаталітична реакція дійсно дорівнює зазначеній в таблиці 3.1 і розрахованій за рівнянням (3.6) для електровідновлення водню, то залежність  $K$ – $S$  буде виглядати як пряма, показана на рисунку 3.14 пунктирною лінією.

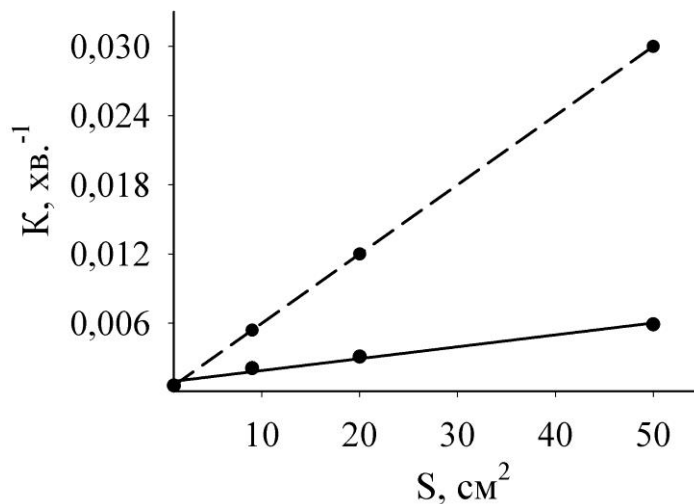


Рисунок 3.14 – Залежність константи швидкості реакції фотодеструкції метилового оранжевого від площі матриці композиту

Таким чином, для збереження допущення, що  $K$  пропорційна площі зразка, слід припустити, що реальна поверхня каталізатора пропорційна, але менше, поверхні матриці. Тобто, в рівнянні (3.7) замість  $S$  слід записати добуток  $bS$ . Причому,  $b < 1$ . Зіставлення нахилів кривих, наведених на рисунку 3.14, дозволяє розрахувати значення  $b$ , що дорівнює 6.

Ефект зменшення істинної поверхні композиту в порівнянні з матрицею з розвиненою поверхнею може бути викликаний вирівнюванням мікронерівностей матриці (рис. 3.8б) при осадженні покриттів  $Ni-TiO_2$  товщиною близько 15 мкм, а також неспівпадінням поверхні електроду, яка є доступною для реакції електровідновлення водню і інкорпорації частинок  $TiO_2$ .

### 3.6 Висновки за розділом

1. Дисперсійний аналіз суспензійний розчинів, проведений методом седиментації в гравітаційному полі, показав, що збільшення часу витримки електроліту до 7 діб сприяє досягненню рівноважних розмірів частинок  $TiO_2$ , радіус яких близький до 1 мкм.

2. Встановлено, що залежність вмісту  $TiO_2$  в композитах  $Ni-TiO_2$  від концентрації частинок в електроліті нелінійна. Значний ріст вмісту часток  $TiO_2$  в композиті, який спостерігається при низьких концентраціях дисперсної фази в електроліті, змінюється виходом на практично постійні значення  $\omega$  % (мас.)  $TiO_2$ . Збільшення густини струму електроосадження композитів призводить до деякого зниження вмісту  $TiO_2$  в осадах, що може бути пов'язано з перерозподілом значень густин струму металеві матриці на вільній та умовно зайнятій частинками поверхнях електроду.

3. Інкорпорування титан діоксиду в нікелеву матрицю призводить до зміни морфології поверхні композиційних покриттів. Виявлено, що розмір

кристалітів нікелю, які входять до складу композиту, менший порівняно із «чистим» нікелевим покриттям, осадженим із метилсульфонатного електроліту

3. Показано, що інкорпорування частинок  $\text{TiO}_2$  в нікелеву матрицю призводить до підвищення внутрішніх напружень і мікротвердості покриттів.

4. Збільшення вмісту титан діоксиду в осадах сприяє підвищенню фотокаталітичної активності покриттів, яку було досліджено в модельних розчинах метилового оранжевого. Показано, що фотокаталітична активність композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  безпосередньо пов'язано зі ступенем заповнення їх поверхні частинками титан діоксиду.

5. Показано, що істотно збільшити фотокаталітичну активність композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  можливо шляхом розвинення активної поверхні електрода. Вперше запропоновано наносити композити на попередньо сформовану матрицю з розвиненою поверхнею, в якості якої використано нікелеве покриття з інкорпорованими в нього частками карбонильного порошку нікелю. Фотокаталітична активність композитів  $\text{Ni-TiO}_2$ , отриманих із метилсульфонатного електроліту на матриці з розвиненою поверхнею, в чотири рази перевищує відповідну характеристику композиту, осадженого на гладенькому електроді.

Результати наукових досліджень розділу 3 опубліковані в [156–160].

## РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПЗИТІВ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ  
ЕЛЕКТРОЛІТІВ З РОЗЧИННИМИ ПРЕКУРСОРАМИ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ

Традиційні технології отримання гальванічних композиційних покриттів пов'язані з електролізом із розчинів, що містять, окрім іонів основного металу, домішки порошоків сполук різних елементів (оксидів, карбідів, нітридів та ін.), які в процесі співосадження потрапляють в металеву матрицю. Альтернативою даному процесу є осаження композитів із електролітів, які містять водорозчинні прекурсорні дисперсної фази. В цьому випадку матеріал дисперсної фази може утворюватися в приелектродному шарі, у вигляді нерозчинних гідролізованих сполук прекурсорів. Це відбувається внаслідок локального підвищення рН приелектродного шару ( $\text{pH}^S$ ), пов'язаного з супутніми реакціями виділення водню.

В даному розділі показана можливість отримання композитів на основі нікелю із електролітів, які містять титан- і церійвмісні прекурсорні дисперсної фази. В якості джерела титану використовували титан (IV) хлорид, церію – церій (III) метилсульфонат. Відмітимо, що в літературі не згадується отримання композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із електролітів з розчинними солями титану (IV), а відомості про електроосаження нікель-церієвих покриттів із розчинів, які містять водорозчинну сіль Ce (III) носять попередній характер [77, 82, 161–163].

На наш погляд основними умовами реалізації процесів одержання КЕП, за участю водорозчинних прекурсорів, є:

- 1) підтримання рН електроліту на рівні не вище рН утворення гідроксидної форми прекурсорів;

- 2) наявність в сумарному електродному процесі реакцій, внаслідок яких відбувається підвищення рН<sup>S</sup> до рН гідратоутворення прекурсорів;

3) можливість зміни хімічного стану прекурсору внаслідок електрохімічного або хімічного перетворення, яке призводить до утворення нерозчинних гідроксидних сполук;

4) низька буферна ємність електролітів осадження.

Аналіз літературних даних показує, що базовим електролітом може являтися метилсульфонатний, який відповідає більшості вищезазначених умов: має нижчу, порівняно з іншими, буферну ємність [76]; характеризується гарною розчинністю солей металів [142, 143].

#### 4.1 Електроосадження покриттів Ni/TiO<sub>2</sub>

Відмітимо, що електроосадження покриттів Ni/TiO<sub>2</sub> супроводжується значним виділенням водню, отже, в приелектродному шарі за  $\text{pH}^{\text{S}} > \text{pH}$  гідратоутворення титану (IV) відбувається утворення сполуки  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [164, 165], що інкорпорується в нікелеву матрицю за наступною схемою:

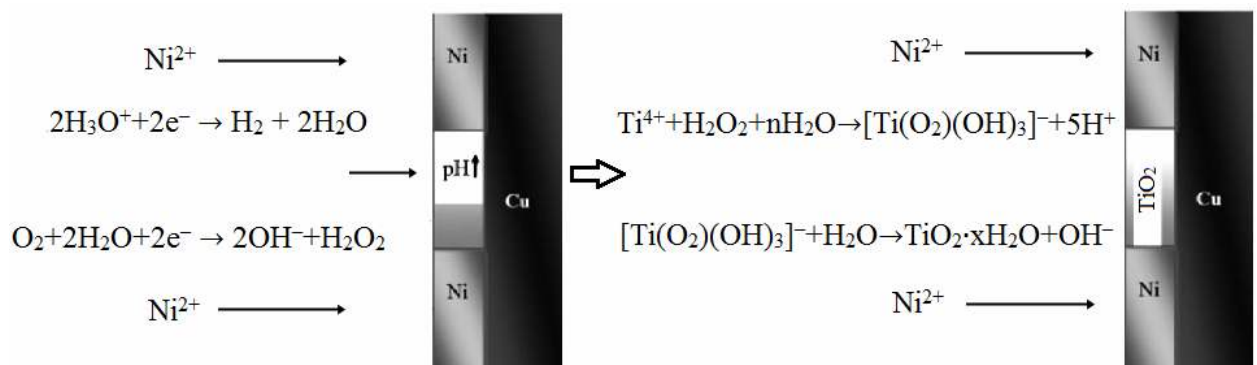


Рисунок 4.1 – Схема співосадження нікелю та сполук титану

Оскільки основною метою цієї роботи є отримання каталітично активних композиційних покриттів на основі нікелю із електролітів, які містять розчинні прекурсори дисперсної фази, одним з найбільш

відповідальних моментів є вибір компонентного складу електроліту та умов електроосадження.

По-перше необхідно установити рН гідратоутворення компонентів електролітів. Визначення граничних значень рН електролітів електроосадження здійснювалося методом прямого потенціометричного титрування цих розчинів. Значення рН початку гідратоутворення оцінювалося по точці перегину на кривій титрування. Так, при титруванні розчинів титан (IV), в змішаному хлоридно-метилсульфонатному електроліті за присутності іонів Ni (II), рН гідратоутворення становить  $-0,36$  (рис.4.2). Титрування проводили із використанням NaOH (10,79 М).

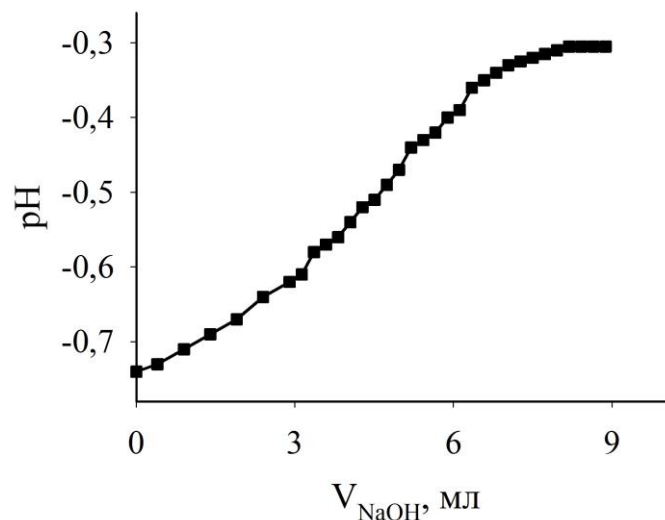


Рисунок 4.2 – Криві титрування розчину титан (IV) хлориду (0,50 М) за присутності іонів Ni (II) (0,29 М)

Оскільки в процесі проведення електролізу рН в об'ємі електроліту може зростати, то для підтримування стабільного стану електроліту доцільно зв'язати титан (IV) у відносно нестійкий розчинний комплекс. При цьому передбачається, що природа іону Ni (II) практично зостається незмінною. Так, при введенні гідроген пероксиду в розчин солі титану (IV) відбувається утворення наступних водорозчинних комплексів [165, 166]:



Наведені вище пероксокомплекси титану існують у вигляді мономерів з моновалентним катіоном при рН нижче 1. За вищих рН ці комплекси мають здатність утворювати димери (рН = 1–3). При подальшому підвищенні рН може відбуватися самоконденсація димерних комплексів або їх взаємодія з іншими димерами, та як наслідок, формування олігомерів. В результаті тривалої конденсації утворюється титан (IV) гідроксид або титанова кислота [166].

Дійсно, з даних приведених на рисунку 4.3 видно, що рН гідратуутворення комплексів титану (IV) з гідроген пероксидом значно вищі (рН = 1,15) порівняно з розчином титану (IV), в якому відсутній  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

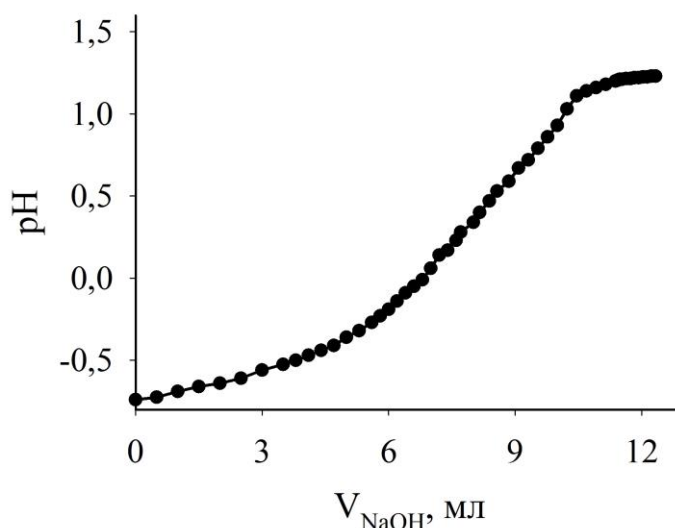


Рисунок 4.3 – Криві титрування розчинів титан (IV) хлориду (0,50 М) за присутності іонів Ni(II) (0,29 М) та  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,50 М)

Таким чином, за результатами вище зазначених даних для електроосадження покриттів із розчинів, що містять розчинну сіль титан (IV), було підібрано електроліти наступного складу:

- нікель метилсульфонат, М: 1,00; 0,50; 0,29;
- титан хлорид, М: 0,50;
- гідроген пероксид, М: 0,50.
- рН електроліту –0,5.

В результаті електроосадження<sup>1</sup> із електролітів, які містять іони Ті (IV), були одержані покриття товщиною близько 10 мкм, аналіз яких продемонстрував наявність в них нікелю, титану та кисню. Значення вмісту титану в покриттях Ni/TiO<sub>2</sub> перераховували на TiO<sub>2</sub> (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Вміст дисперсної фази в композитах Ni/TiO<sub>2</sub>

Концентрація Ni (II), М	Концентрація Ti (IV), М	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Вихід за струмом водню, %	Вміст TiO <sub>2</sub> , % (мас)
1	0,5	20	90,5	0,229
0,5		20	91,9	0,240
		40	92,0	0,264
0,29		20	94,2	0,275
		40	94,6	0,289

Як впливає із даних наведених в таблиці 4.1 вміст TiO<sub>2</sub> в композитах корелює із величиною виходу за струмом водню, яка залежить від густини струму та концентрації іонів Ni (II) в електроліті. Очевидно, на величину рН<sup>S</sup> впливає не тільки кількість водню, що утворюється в процесі осадження, але і буферні властивості електроліту, які змінюються при зміні концентрації нікелю.

На рисунку 4.4 представлені зображення та енергодисперсійні спектри (ЕДС) поверхні композитів Ni/TiO<sub>2</sub>, отримані методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із енергодисперсійним аналізатором. Загалом,

<sup>1</sup> Час проведення електролізу визначався необхідністю осадження покриттів товщиною 10 мкм.

інкорпорація титан діоксиду змінює морфологію покриттів, форма зерен, яких нагадує на півсфери. Наноккомпозити мають мікрокристалічну структуру з тенденцією до подрібнення зерен, яка спостерігається при зменшенні концентрації іонів Ni (II) та збільшенні густини струму осадження.

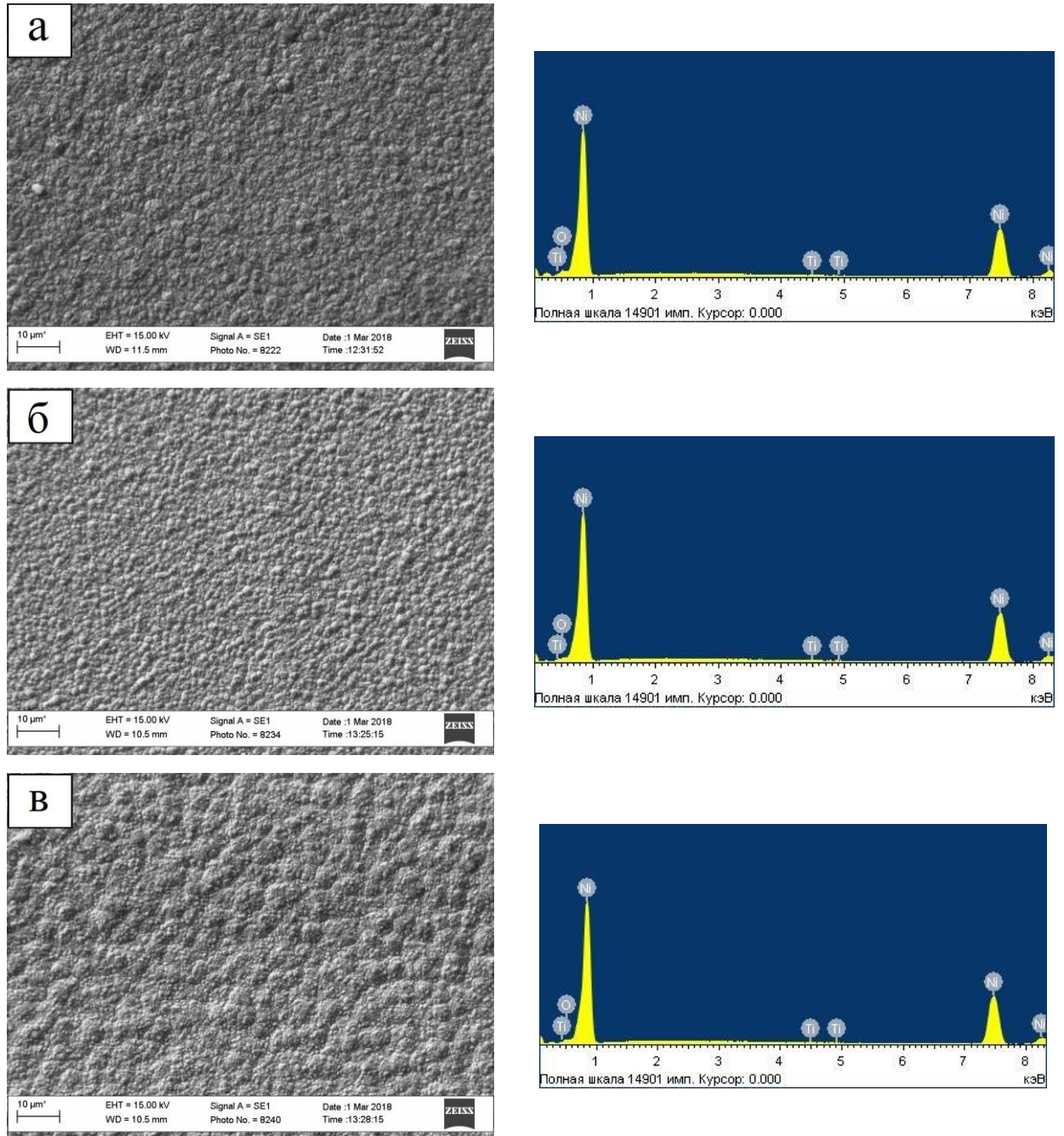


Рисунок 4.4 – Морфологія та ЕДС спектри поверхні композитів, осаджених за наступних умов: а – 1,00 М Ni (II), 0,50 М Ti (IV);  $i=20$  А/дм<sup>2</sup>; б – 0,29 М Ni (II), 0,50 М Ti (IV);  $i = 20$  А/дм<sup>2</sup>; в – 0,29 М Ni (II), 0,50 М Ti (IV);  $i = 40$  А/дм<sup>2</sup>

Композити Ni/TiO<sub>2</sub> були використані в якості каталізаторів в процесі фотодеструкції метилового оранжевого (МО). Фотокаталітична активність композитів визначалася по зміні концентрації барвника ( $\Delta C_{\text{МО}}$ ) в результаті обробки ультрафіолетовим випромінюванням (УФ) за присутності каталізаторів протягом 280 хв:

$$\Delta C_{\text{МО}} = C_0 - C_n \quad (4.4)$$

де  $C_0$  – концентрація МО після обробки УФ без каталізатора;

$C_n$  – концентрація МО після обробки УФ за присутності каталізатора.

Дані, які представлені на рисунках 4.5 та 4.6, демонструють, що композити Ni/TiO<sub>2</sub> мають фотокаталітичні властивості. Значення  $\Delta C_{\text{МО}}$  залежать від умов одержання покриттів Ni/TiO<sub>2</sub>, які визначають вміст TiO<sub>2</sub> в нанокompозитах (табл. 4.1).

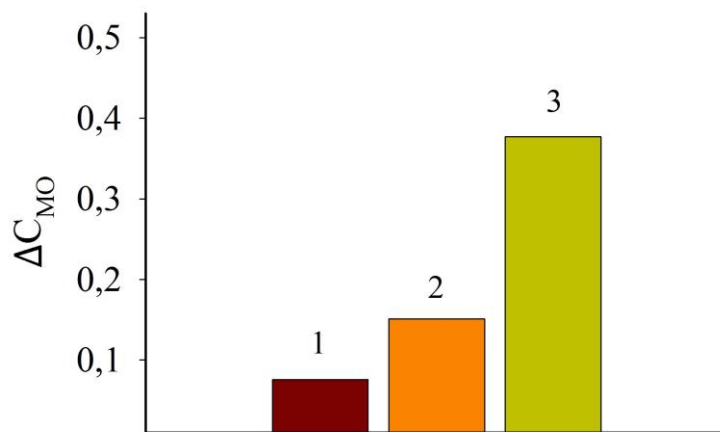


Рисунок 4.5 – Фотокаталітична активність каталізаторів Ni/TiO<sub>2</sub>, одержаних за різної концентрації іонів Ni (II), M: 1 – 1,00; 2 – 0,50; 3 – 0,29;  $C_{\text{Ti(IV)}} = 0,50$  M;  $i = 20$  A/дм<sup>2</sup>,  $T = 303$  K

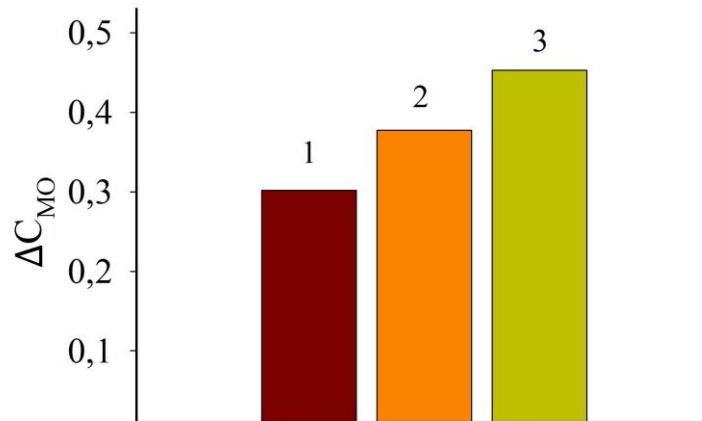


Рисунок 4.6 – Фотокаталітична активність каталізаторів Ni/TiO<sub>2</sub>, одержаних при різних густинах струму, А/дм<sup>2</sup>: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; C<sub>Ni(II)</sub> = 0,29 М, C<sub>Ti(IV)</sub> = 0,50 М, T = 303 К

На рисунку 4.7 співставлено фотокаталітичні активності каталізаторів, які було одержано із суспензійного електроліту (Ni-TiO<sub>2</sub>) та електроліту з розчинним прекурсором (Ni/TiO<sub>2</sub>). Максимально можливий вміст TiO<sub>2</sub> в композитах отримано із суспензійного електроліту (стовпець 1, рис. 4.7) і він є суттєво вищим порівняно з покриттями, осадженими із електроліту з розчинним прекурсором (стовпець 3, рис. 4.7).

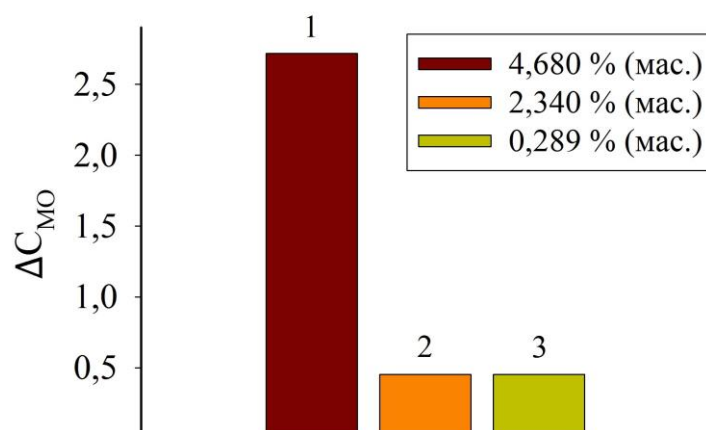


Рисунок 4.7 – Фотокаталітична активність каталізаторів, одержаних із: 1, 2 – суспензійного електроліту, що містив порошок TiO<sub>2</sub>; 2 – електроліту, що містив водорозчинну сіль титану (IV)

Однак, аналізуючи дані представлені на рисунку 4.7 можна зробити висновок, що каталізатори  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  проявляють вищу питому фотокаталітичну активність. Так, однакова фотокаталітична активність каталізаторів  $\text{Ni}-\text{TiO}_2$  та  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  (стовпці 2 та 3, рис. 4.7) проявляється при нижчому вмісті  $\text{TiO}_2$  в останньому.

Тому, цілком доцільною виявляється спроба одержання композитів  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  на металевій матриці з розвинуеною поверхнею, що дозволяє, як показано в розділі 3 пункт 3.4, збільшити реальну фотокаталітичну активність каталізаторів.

На рисунку 4.8 наведені зображення СЕМ та спектри ЕДС поверхні композитів  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  на матриці з розвинуеною поверхнею.

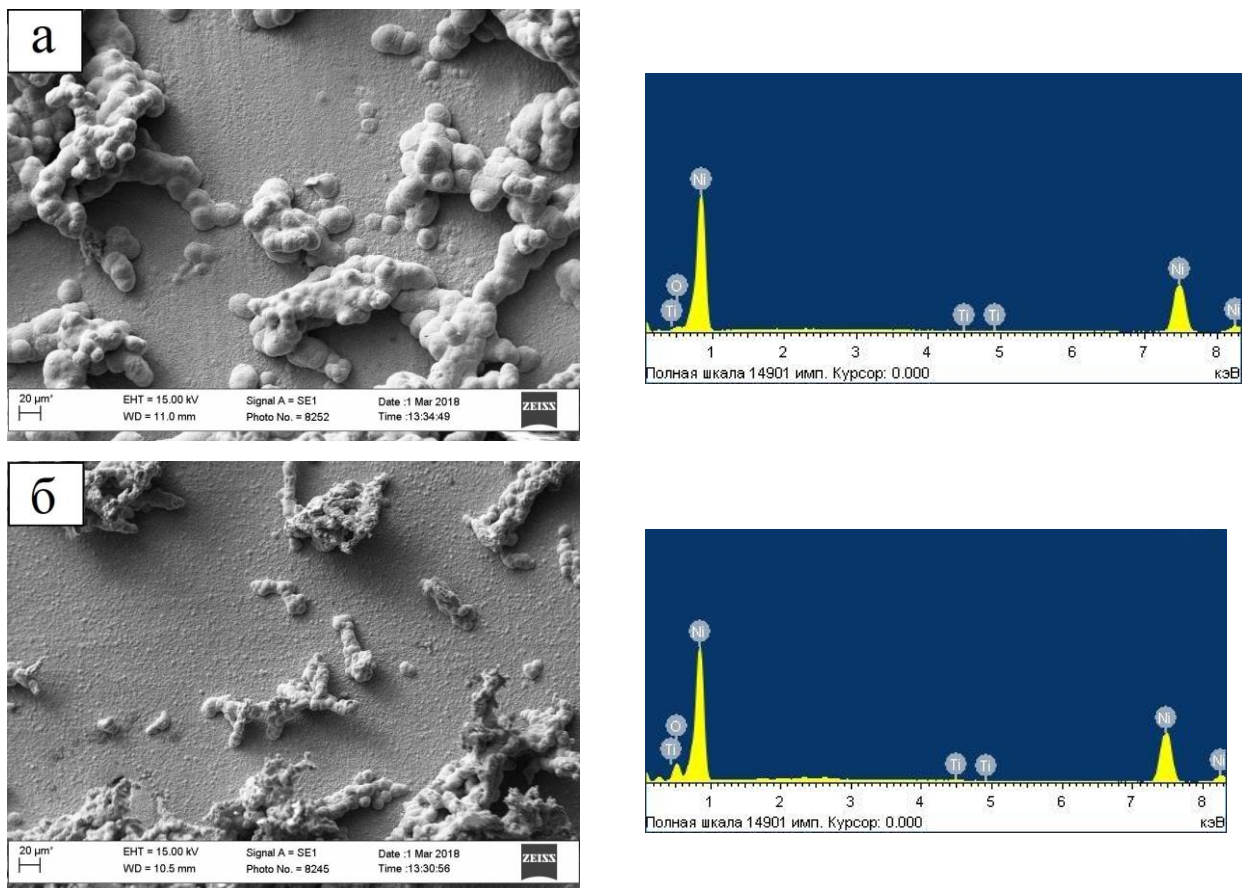


Рисунок 4.8 – Морфологія та ЕДС спектри поверхні композитів, осаджених за наступних умов: а –  $C_{\text{Ni(II)}} = 0,29 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ti(IV)}} = 0,50 \text{ M}$ ,  $i = 20 \text{ A/дм}^2$ ; б –  $C_{\text{Ni(II)}} = 0,29 \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ti(IV)}} = 0,50 \text{ M}$ ,  $i = 100 \text{ A/дм}^2$

Порівняно із композитом, одержаному на гладенькій матриці (рис. 4.4б) покриття на матриці з розвинутою поверхнею характеризуються неоднорідною поверхнею із чітко вираженими локаціями карбонільного порошку нікелю. Відмітимо, що склад композитів на матриці з розвинутою і гладенькою поверхнею близький.

Однак, каталізатори  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  на нікелевій матриці із розвинутою поверхнею проявляють значно вищу фотокаталітичну активність за аналогічні осадки, одержані на гладенькій поверхні (рис. 4.9). Очевидно, це явище обумовлено підвищенням реальної поверхні каталізатору, отже, кількості каталітично активних центрів на одиницю геометричної поверхні електроду, до якої ми відносимо фотокаталітичний ефект.

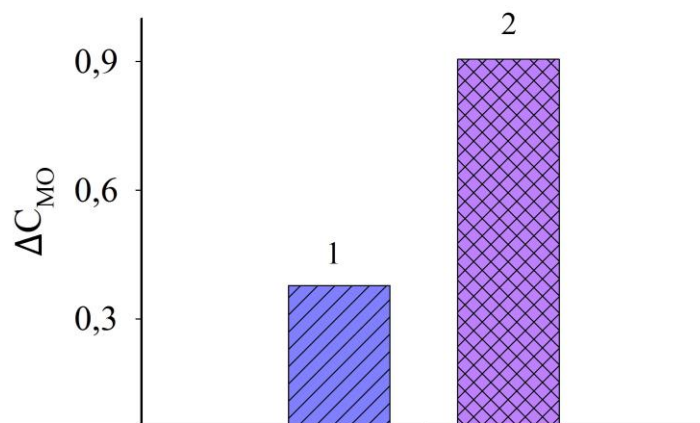


Рисунок 4.9 – Фотокаталітична активність каталізаторів  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ , одержаних на гладенькій (1) та розвиненій поверхні (2) за однакових умов:  $0,29 \text{ M Ni (II)}$ ,  $0,50 \text{ M Ti (IV)}$ ,  $i = 20 \text{ A/дм}^2$

Електросинтез нанокompозиту за запропонованою схемою потребує урахування збільшення істинної поверхні при виборі струмового навантаження. Оскільки утворення дисперсної фази визначається інтенсивністю виділення водню на катодній поверхні, то вихід за струмом цього процесу є одним із ключових факторів формування  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ .

4.2 Електроосадження покриттів Ni/CeO<sub>2</sub>

Відновлення іонів водню, під час електроосадження покриттів із електролітів, які містять нікель- та церієвімісні сполуки, призводить до збільшення концентрації гідроксильних іонів і утворення в приелектродному шарі важкорозчинної дисперсії гідроксидно-оксидних сполук церію. На рисунку 4.10 представлений схематичний вигляд процесу електроосадження нікелю і гідроксидно-оксидних сполук церію.

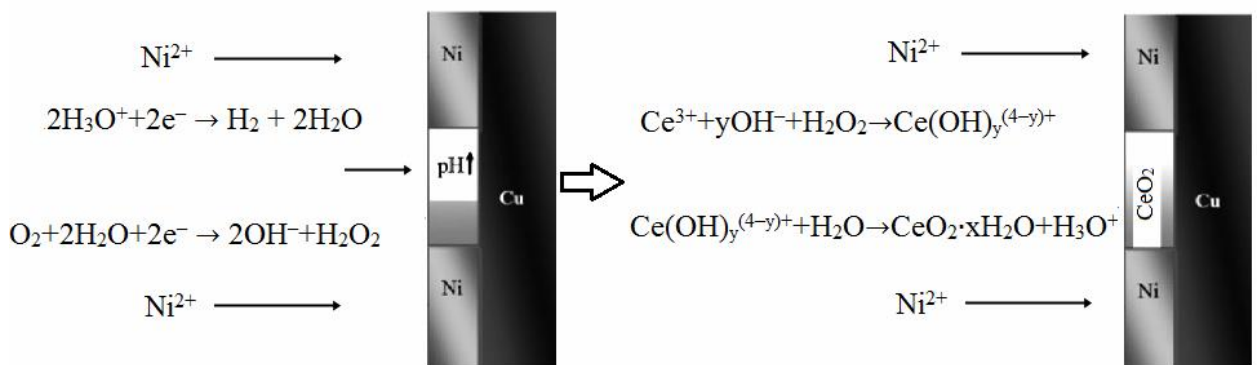
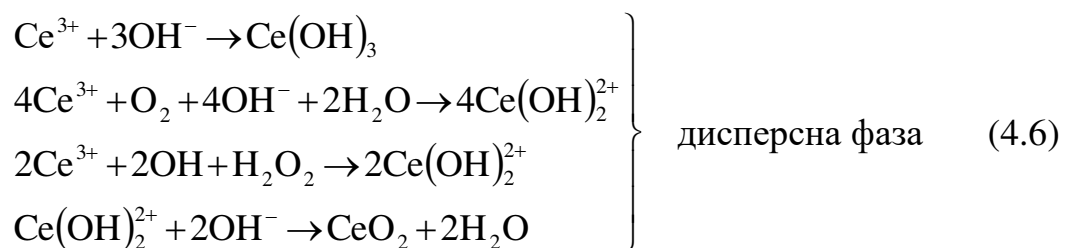


Рисунок 4.10 – Схема співосадження нікелю та сполук церію [164].

Загалом процес утворення нанокмпозитів за присутності гідроксидно-оксидних сполук церію відбувається завдяки наступним реакціям [74, 77, 78, 82, 161, 163]:



Для визначення складу електроліту та умов процесу електроосадження покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> було проведено попередні експерименти. На рисунку 4.11 зображені криві титрування розчинів церій (III) метилсульфонату перемінної концентрації. В якості титранту використовували NaOH концентрацією 0,4 М. Значення рН гідратоутворення Се (III) знаходяться в межах 7,0–7,5.

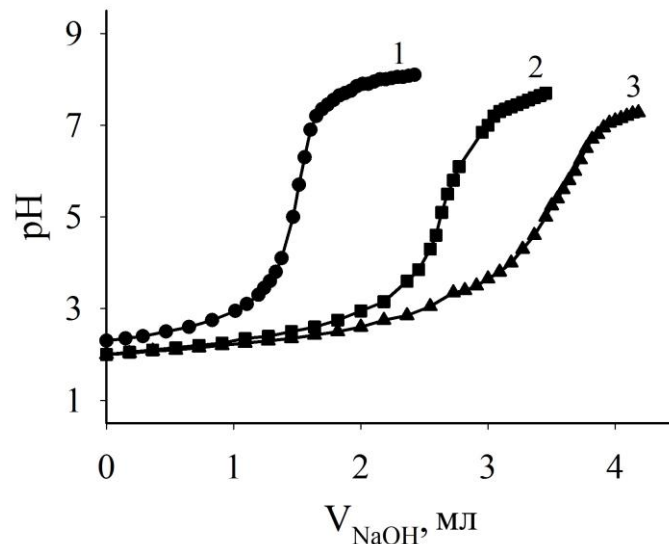


Рисунок 4.11 – Криві титрування розчинів церій (III) метилсульфонату, М: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,05

Вибір рН електроліту електроосадження здійснювався з урахуванням рН гідратоутворення нікелю (II), яке знаходиться в інтервалі 6,3–6,8 [168], тобто рН електроліту повинно бути < 5,5.

Композити, одержані із електролітів з водорозчинною сіллю церію (III), можуть бути двох типів [82]:

1) при співвідношенні Ni:Ce понад 100 формування покриттів відбувається у вигляді металевої матриці, в якій інкорпоровано часточки сполук церію (покриття із низьким вмістом гідроксидно-оксидних сполук церію);

2) при співвідношенні Ni:Ce менше 100 формування покриттів відбувається у вигляді оксидної плівки церію діоксиду, в якій дисперговано часточки нікелю (покриття із високим вмістом гідроксидно-оксидних сполук церію).

Нами реалізовано спробу одержання композиційних покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> першого типу на основі нікелевої матриці із інкорпорованими гідроксидно-оксидними сполуками церію. Концентрація іонів нікелю (II) в електроліті була постійною (1 М), а вміст церій (III) метилсульфонату та рН були встановлені експериментальним шляхом з урахуванням якості покриттів.

Так, оптимальними співвідношеннями Ni:Ce при електроосажденні за рН 1 є 1:0,01; 1:0,02; 1:0,05; за рН 2 – 1:0,01; 1:0,02; 1:0,05; за рН 3 [162] співвідношення Ni:Ce становить 1:0,001; 1:0,003; 1:0,005. В результаті підвищення концентрації церій (III) метилсульфонату, за межі указаних співвідношень, отримуються неякісні покриття. Осади були погано зчеплені з основою та відшаровувалися від неї.

Таким чином, спираючись на попередні дослідження для електроосаждення композитів Ni/CeO<sub>2</sub> було підібрано наступний склад електроліту:

- нікель метилсульфонат, М: 1,00;
- церій метилсульфонат, М: 0,01; 0,02; 0,05;
- боратна кислота, М: 0,07;
- рН розчину 1 та 2;
- товщина покриттів становила 25 мкм.

Із зазначених електролітів було одержано нанокompозити, які, як впливає із аналізу спектрів ЕДС, містили нікель, церій та кисень (рис. 4.11 та 4.12). Аналізуючи зображення СЕМ можна зробити висновок, що присутність іонів церію в електроліті призводить до змін в морфології покриттів (рис. 4.12 та 4.13).

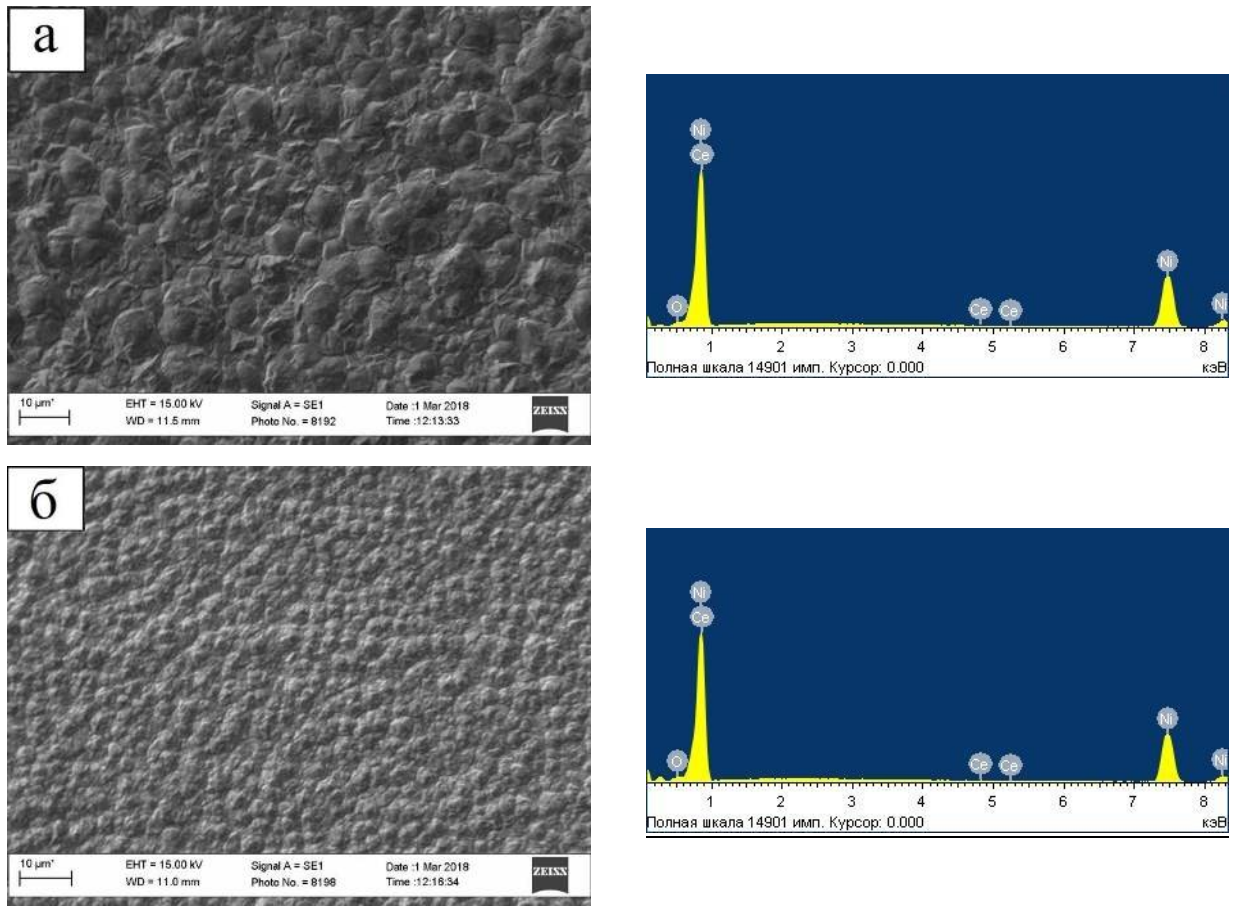


Рисунок 4.12 – Морфологія та ЕДС спектри поверхні композитів Ni/CeO<sub>2</sub>, отриманих при рН 1, густині струму 2 А/дм<sup>2</sup> (а) та 7 А/дм<sup>2</sup> (б), C<sub>Ce(III)</sub> = 0,05 М

Осади, електроосаджені із електроліту, що містив 0,05 М церій (III) метилсульфанату, мають досить тонку структуру поверхні із зернами, які щільно прилягають один до одного. Збільшення густини струму призводить до подрібнення зерен металевої матриці. В значній мірі на морфологію покриттів впливає рН електроліту. Покриття, одержані при рН 2 характеризуються більш згладженою та дрібнокристалічною структурою порівняно із покриттями осадженими при рН 1.

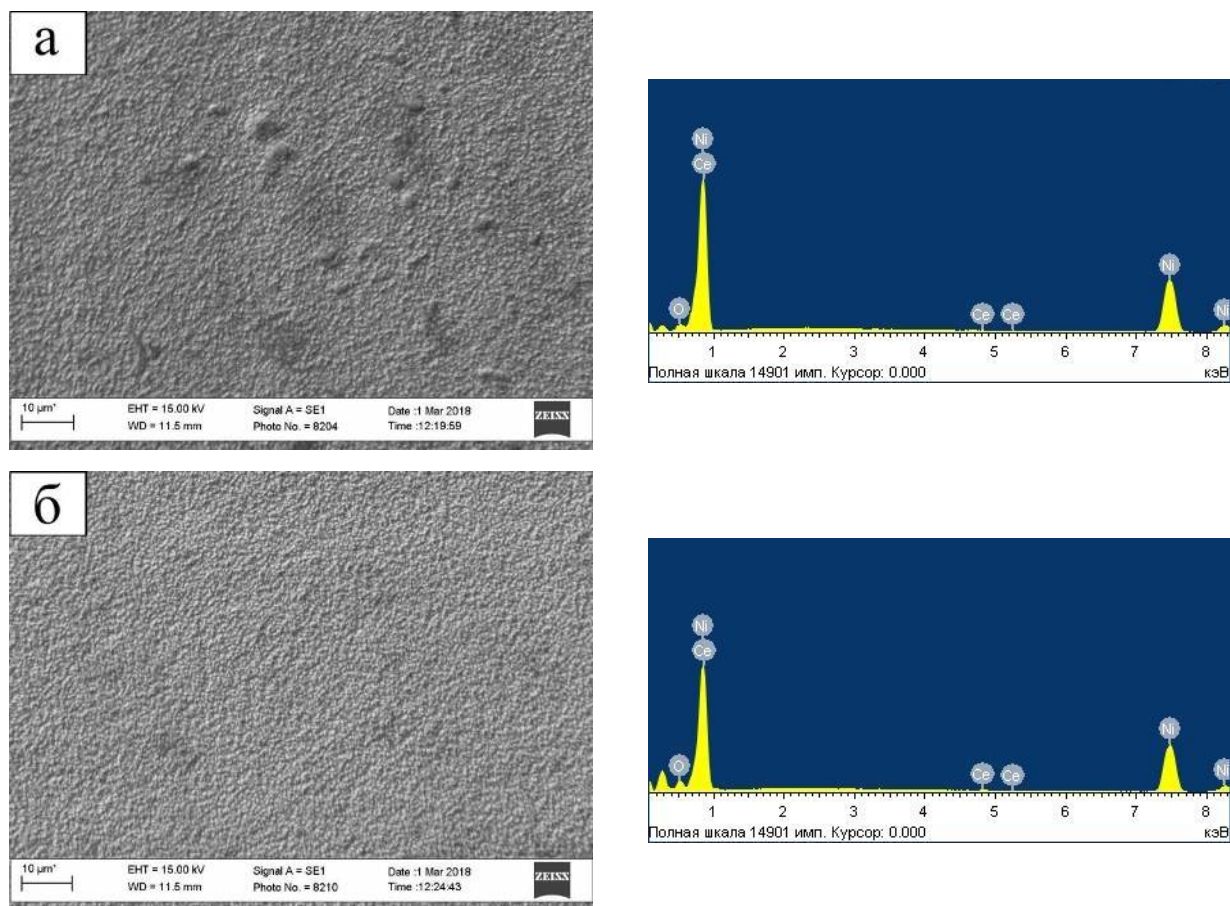


Рисунок 4.13 – Морфологія та ЕДС спектри поверхні композиту Ni/CeO<sub>2</sub>, отриманих при рН 2, густині струму 2 А/дм<sup>2</sup> (а) та 7 А/дм<sup>2</sup> (б), C<sub>Ce(III)</sub> = 0,05 М

Вміст CeO<sub>2</sub> в покриттях Ni/CeO<sub>2</sub> розраховували із значень кількості церію, що були одержані рентгенофлуоресцентним та енергодисперсійним методами. Згідно із даних представлених на рисунку 4.14, кількість церієвмісної дисперсної фази залежить від концентрації церій (III) метилсульфонату в електроліті, густини струму та рН електроліту. Збільшення концентрації джерела церію в електроліті призводить до збільшення вмісту сполук церію в покриттях. Із реакцій 4.6 видно, що утворення нерозчинних гідроксидно-оксидних сполук церію в приелектродному шарі залежить від рН<sup>S</sup>, яке в свою чергу залежить від рН електроліту.

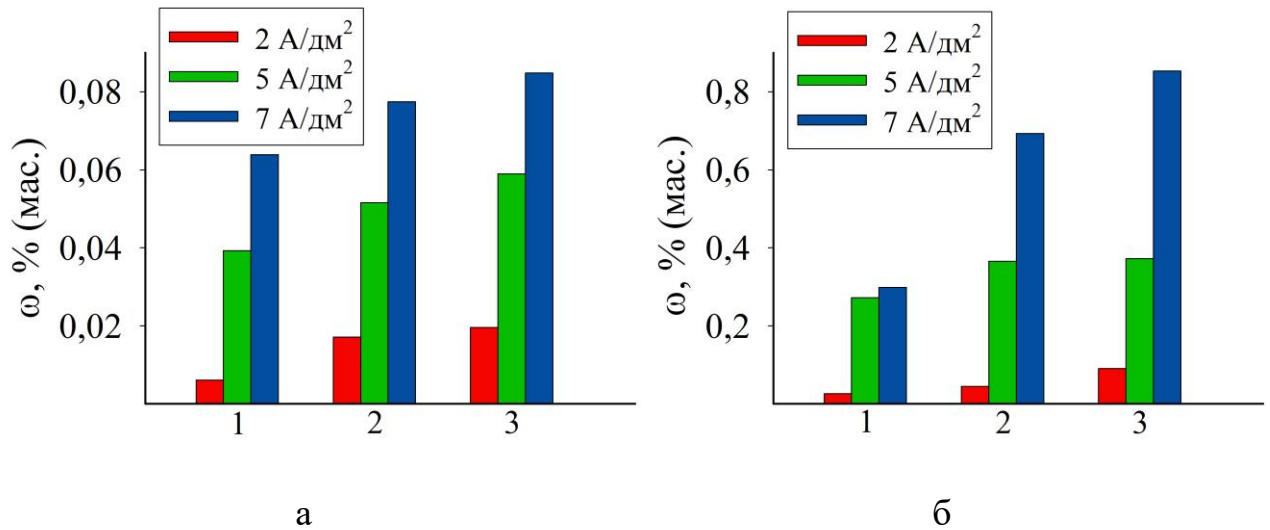


Рисунок 4.14 – Залежність вмісту церій діоксиду в покриттях Ni/CeO<sub>2</sub> від концентрації церій метилсульфонату в електроліті, M: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,05; та густини струму, а – рН 1 та б – рН 2

Підвищення густини струму, за присутності іонів Се (III) в електроліті, сприяє збільшенню виходу за струмом водню (рис. 4.15), и при цьому збільшується рН<sup>s</sup> и росте вміст сполук церію.

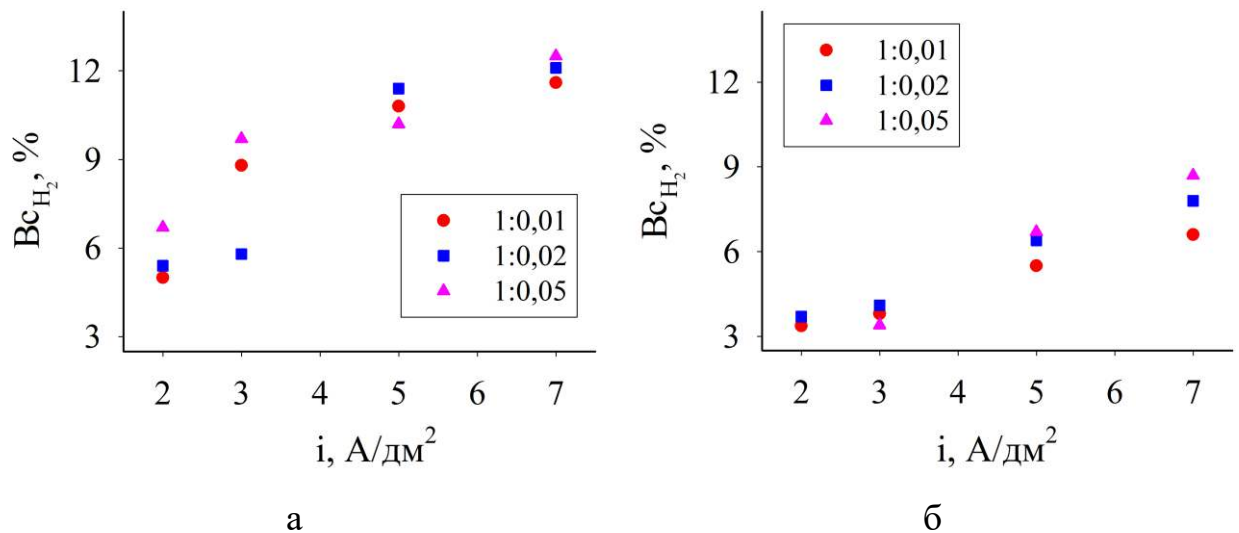


Рисунок 4.15 – Залежність виходу за струмом водню від густини струму при відповідному співвідношенні Ni:Ce, а – рН 1 та б – рН 2

Очевидно, включення гідроксидно-оксидних сполук церію в нікелеву матрицю може змінювати властивості покриттів. Так, зі збільшенням вмісту дисперсної фази в покриттях, вони стають дрібнокристалічними, і це обумовлює збільшення ступеню блиску осадів (рис. 4.16).

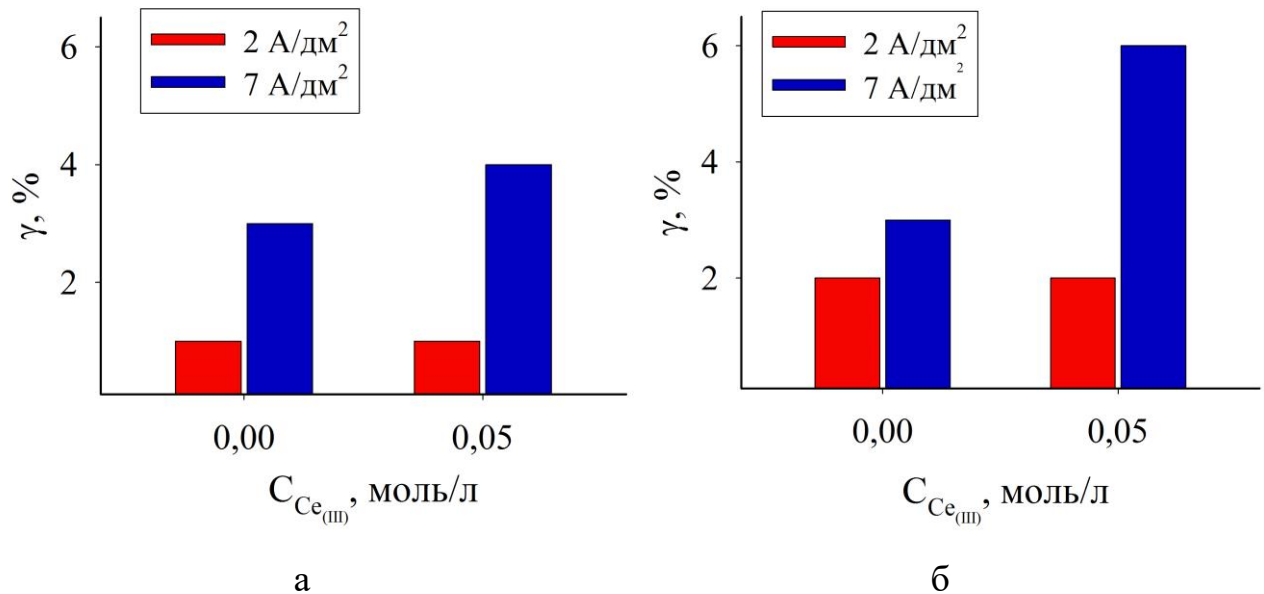


Рисунок 4.16 – Залежність ступеню блиску покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> від концентрації іонів Се(III) в електроліті, та густини струму електроосадження, а – рН 1, б – рН 2

При співосажденні нікелю та церійвмісної дисперсної фази відбувається стиснення осаду, що викликає появу внутрішніх напружень розтягнення (рис. 4.17а та 4.17б). Також, включення сполук церію в нікелеву матрицю призводить до підвищення мікротвердості покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> (рис. 4.17в та 4.17г). Збільшення внутрішніх напружень та мікротвердості даних композитів в порівнянні з нікелевим покриттям може бути викликано спотворенням кристалічної решітки. Крім того, зміну в значеннях мікротвердості покриттів можна пояснити подрібненням зерен при формуванні композиту, що відповідає теорії Холла-Петча (розділ 3, рівняння 3.1 та 3.2).

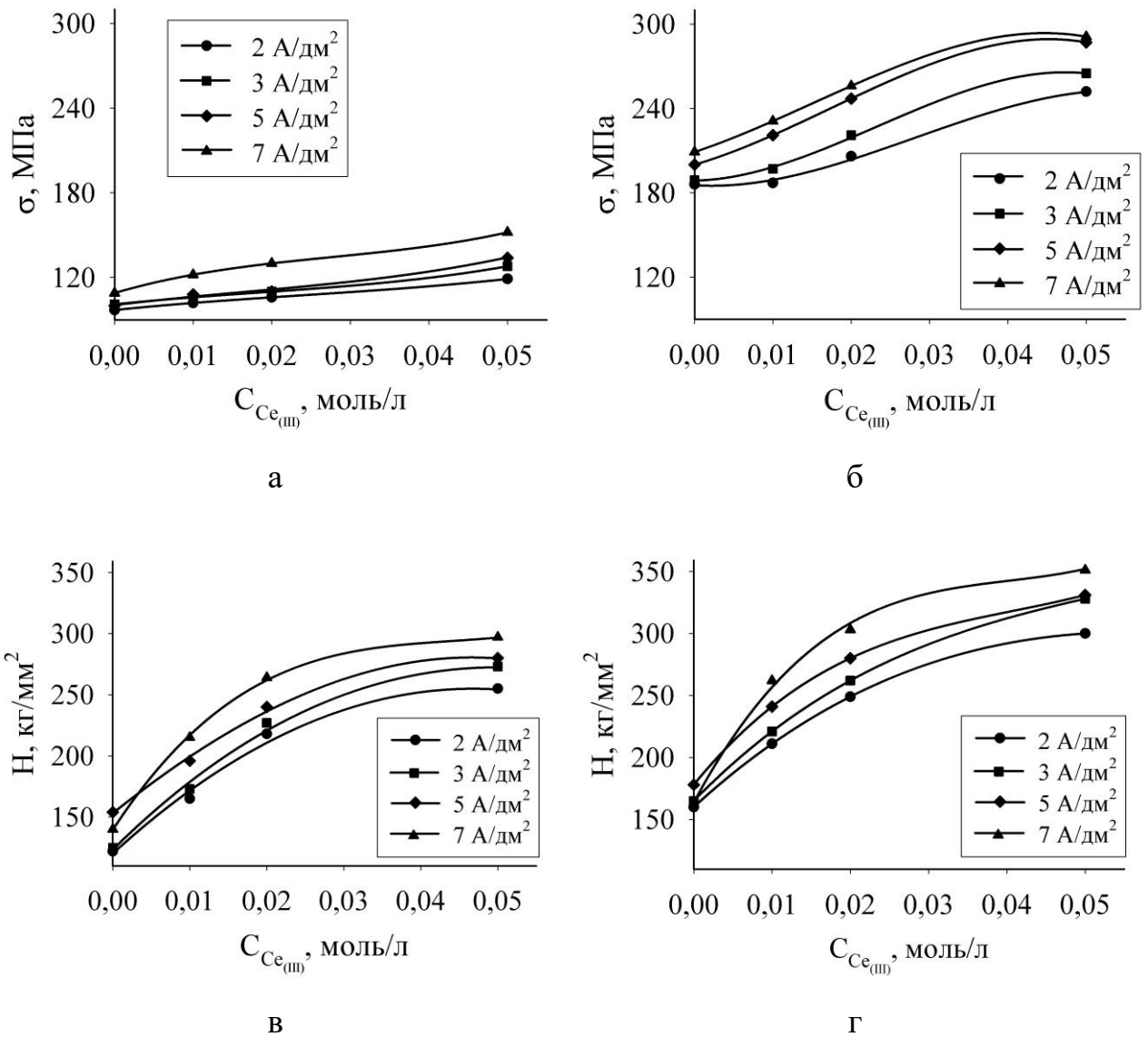


Рисунок 4.17 – Залежність внутрішніх напружень (а – рН 1, б – рН 2) та мікротвердості (в – рН 1, г – рН 2) покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> від концентрації іонів Ce(III) в електроліті та густини струму електроосадження

Для оцінки електрокаталітичних властивостей покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> було отримано вольтамперні криві виділення водню із 0,1 М розчину натрій гідроксиду (рис. 4.18). Перенапруження виділення водню на каталізаторах Ni/CeO<sub>2</sub> змінюється в залежності від умов одержання покриттів та добре корелює із вмістом дисперсної фази в них. Значення відповідної різниці перенапружень виділення водню наведені в таблиці 4.2.

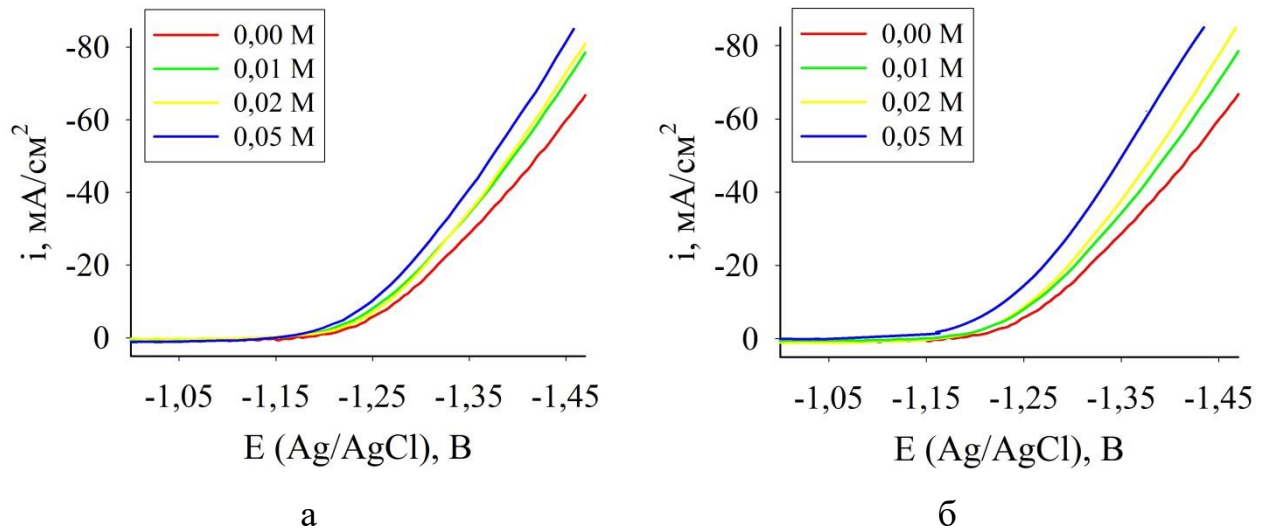


Рисунок 4.18 – Катодні вольтамперограми виділення водню, одержані на каталізаторах Ni/CeO<sub>2</sub>, електроосаджених за перемінної концентрації іонів Ce(III) в електроліті при а – рН 1 та б – рН 2

Таблиця 4.2 – Влив умов електроосадження композитів Ni/CeO<sub>2</sub> на зміну значень перенапруження виділення водню на відповідних електродах.

Концентрація іонів Ce(III) в електроліті, М	рН 1		рН 2	
	$i$ , мА/см <sup>2</sup>		$i$ , мА/см <sup>2</sup>	
	-0,01	-0,06	-0,01	-0,06
	$\Delta\eta$ , мВ		$\Delta\eta$ , мВ	
0	0	0	0	0
0,01	8	13	8	23
0,02	11	26	12	47
0,05	19	53	48	72

Каталітична активність покриттів Ni/CeO<sub>2</sub> можливо обумовлена підвищеною адсорбцією атомарного водню на поверхні церійвмісної дисперсної фази внаслідок наявності незаповнених d-орбіталей, а також

зміною структури покриттів на більш дрібнокристалічну та, як наслідок, збільшенням кількості активних центрів на поверхні каталізаторів [87, 88].

### 4.3 Висновки за розділом

1. Реалізовано можливість електроосадження композитів Ni/TiO<sub>2</sub> та Ni/CeO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту з використанням водорозчинних прекурсорів дисперсної фази.

2. Встановлено, що вміст TiO<sub>2</sub> в композиті Ni/TiO<sub>2</sub>, одержаному із істинного електроліту, слабо залежить від густини струму електроосадження. Більш сильний вплив на вміст TiO<sub>2</sub> в композиційних покриттях чинить зміна концентрації іонів нікелю(II) в електроліті.

3. Композити Ni/TiO<sub>2</sub> містять значно меншу кількість TiO<sub>2</sub> порівняно із покриттями Ni-TiO<sub>2</sub>, осадженими із суспензійного електроліту, проте, фотокаталітична активність цих покриттів подібна.

4. Показана можливість нанесення композиту із істинного розчину на металеву матрицю з розвиненою поверхнею. Відзначено, що одним із ключових чинників для реалізації цієї ідеї є вихід за струмом. Тобто при електроосадженні нанокompозиту на матриці із розвиненою поверхнею густина струму має бути збільшена з урахуванням розвиненості поверхні.

5. Встановлено, що вміст гідроксидно-оксидних сполук церію в композиті, осадженому із метилсульфонатного електроліту, збільшується від концентрації церій(III) метилсульфонату в електроліті та густини струму електроосадження.

6. Встановлено вплив умов одержання композиту Ni/CeO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту, що містить водорозчинну сіль церій(III) метилсульфонат, на ступінь блиску, мікротвердість та внутрішні напруження покриттів. Показано, що збільшення вмісту іонів церію в електроліті, густини

струму електроосадження та рН розчину посилюють досліджувані ефекти. Це може бути обумовлено збільшенням вмісту сполук церію в осадах.

7. Встановлено, що композити Ni/CeO<sub>2</sub> проявляють електрокаталітичну активність по відношенню до реакції виділення водню. Перенапруження виділення водню на поверхні композиту зменшується при збільшенні вмісту CeO<sub>2</sub> в покриттях.

Результати наукових досліджень розділу 4 опубліковані в [169–175].

## РОЗДІЛ 5

### ГАЛЬВАНОПОКРИТТЯ Ni-P, ОСАДЖЕНІ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

На підставі проведеного аналітичного огляду можна зробити висновок, що осади Ni-P являються перспективними покриттями для використання в багатьох сферах промисловості в якості міцних, зносостійких, магнітних та каталітичних матеріалів. Структура та властивості таких покриттів залежать від вмісту в них фосфору та умов проведення електролізу [131]. Одним з факторів, що впливають на структуру та властивості покриттів нікель-фосфор, є тип електроліту. Наведені в літературних джерелах результати досліджень закономірностей електроосадження покриттів Ni-P, їх структури і фізико-хімічних властивостей, отримані для сульфатних і сульфаматних електролітів [131, 176]. Натомість літературні дані про використання метилсульфонатних розчинів для отримання осадів Ni-P нечисленні [177].

#### 5.1 Вплив умов електролізу та складу електроліту на вміст фосфору в покритті Ni-P

Дослідження закономірностей електроосадження покриттів Ni-P із метилсульфонатного електроліту доцільно проводити в порівнянні з традиційним сульфатним електролітом. Експериментальні дані показали, що вміст фосфору в покриттях Ni-P залежить від складу електроліту і густини струму осадження. Підвищення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті призводить до збільшення вмісту фосфоровмісної сполуки в осадах (рис. 5.1).

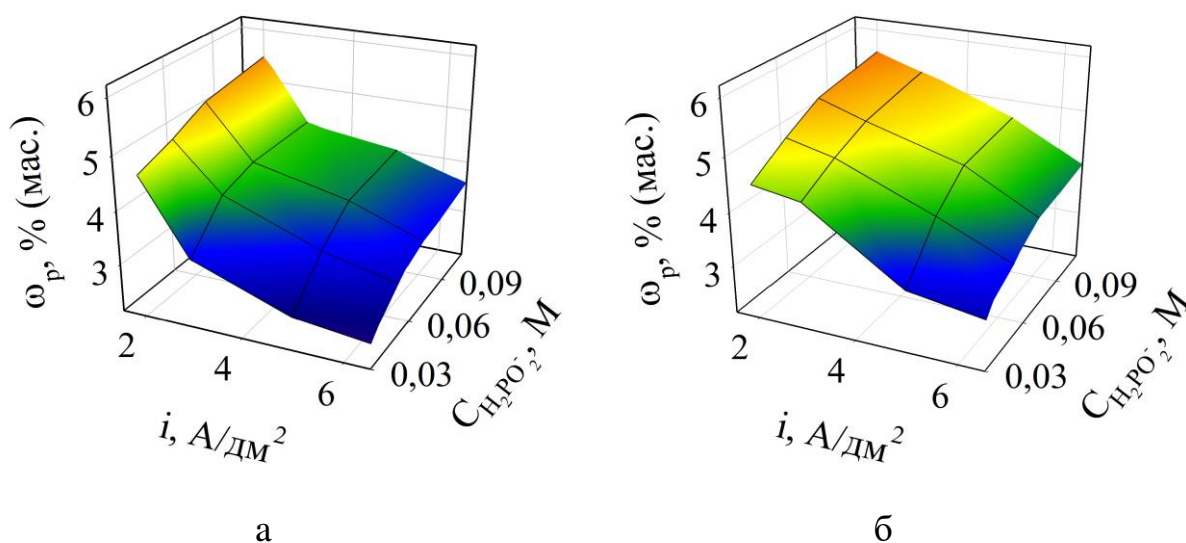


Рисунок 5.1 – Залежності вмісту фосфору в покриттях Ni-P від густини струму  $i$  та концентрації гіпофосфіт-аніону в метилсульфонатному (а) та сульфатному (б) електролітах; рН 3

Інтенсивне зростання вмісту фосфоровмісної сполуки в покриттях, що спостерігається в області низьких значень концентрації донора фосфору, змінюється на досить слабку залежність складу покриттів від концентрації натрій гіпофосфіту. Натомість, збільшення густини струму осадження покриттів призводить до значного зменшення вмісту фосфору в осадах. У метилсульфонатному електроліті цей ефект проявляється в більшій мірі, ніж в сульфатному електроліті. Склад нікель-фосфорних покриттів, очевидно, визначається співвідношенням швидкостей осадження нікелю і фосфору і, відповідно, зміна густини струму має різний вплив на ці процеси. Мабуть, кінетика реакцій електроосадження нікелю і утворення фосфору залежить від аніонного складу електроліту, що пояснює відмінність у складі покриттів Ni-P, отриманих із метилсульфонатного та сульфатного електролітів.

Встановлені закономірності в метилсульфонатному і сульфатному електролітах подібні. Однак, вміст фосфору в покриттях, отриманих із

метилсульфонатного електроліту дещо менше, ніж в покриттях, осаджених із сульфатного електроліту при однакових умовах.

Дослідження впливу рН електроліту на склад покриттів показує (рис. 5.2), що при зниженні кислотності вміст фосфору в осадах падає. Покриття, осаджені із метилсульфонатного електроліту, містять менше фосфору, ніж отримані із сульфатного електроліту за інших однакових умовах.

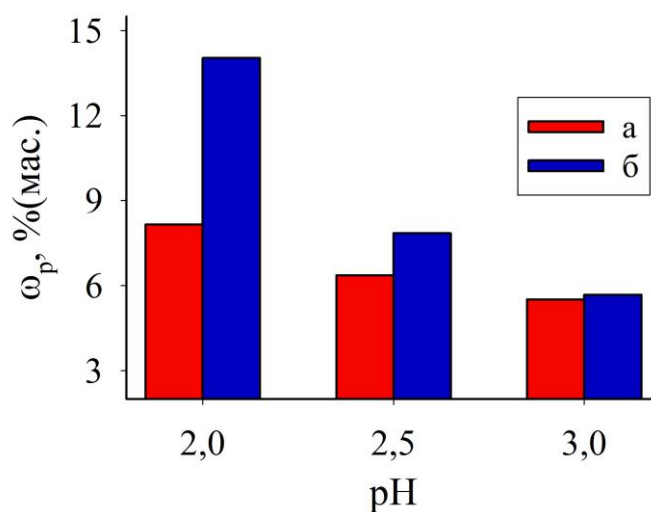


Рисунок 5.2 – Вплив значення рН електроліту на вміст фосфору в покриттях Ni-P, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів;  $C(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0,12 \text{ M}$ ,  $i = 2 \text{ A/дм}^2$

## 5.2. Дослідження кінетики електроосадження покриттів Ni-P

Вольтамперограми, що відповідають електроосадженню покриттів Ni-P, зміщені в ділянку позитивних потенціалів відносно кривої осадження нікелю (рис. 5.3). Збільшення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті сприяє більшому зміщенню вольтамперограм в ділянку позитивних

потенціалів. Перенапруження осадження нікелю для метилсульфонатного електроліту менше, ніж сульфатного. Електроосадження покриття Ni-P із метилсульфонатного електроліту також відбувається в ділянці більш позитивних потенціалів, ніж із сульфатного електроліту.

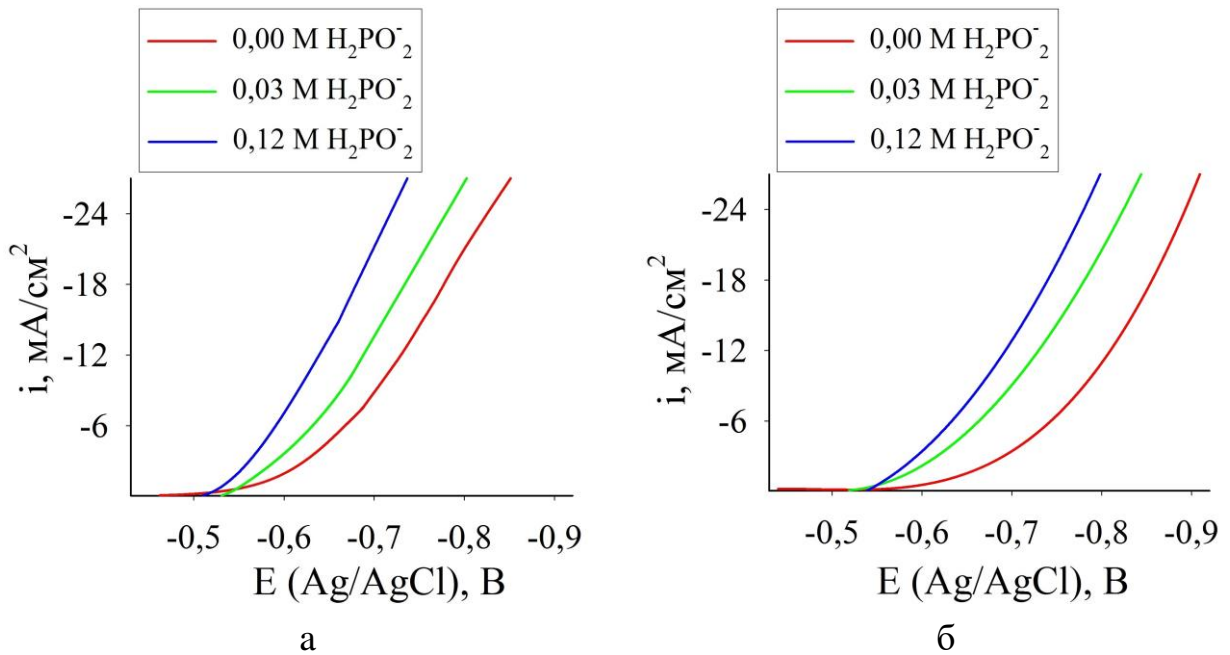
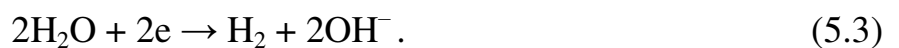


Рисунок 5.3 – Катодні вольтамперограми, отримані в метилсульфонатному (а) та сульфатному (б) електролітах за присутності перемінної концентрації натрій гіпофосфіту в електролітах; рН 3

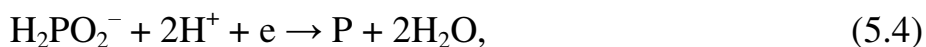
Паралельно з електроосадженням нікелю, що протікає по реакції:



на електроді відбувається виділення водню з іонів гідроксонію і води:



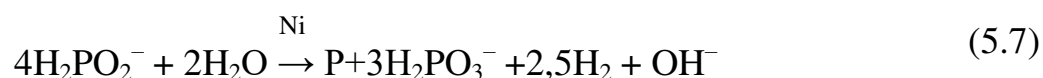
При наявності в електроліті натрій гіпофосфіту можливо його електровідновлення з утворенням фосфору та фосфіну по реакціям [105, 112]:



У разі протікання реакції (5.5), фосфор утворюється в результаті подальшої взаємодії фосфіну з іонами нікелю (II):



Крім того, в даних умовах існує можливість протікання реакції диспропорціонування гіпофосфіт-аніону на каталітично активній поверхні свіжоосадженого нікелю, яка також призводить до утворення фосфору:



Таким чином, електрохімічний процес утворення фосфору може протікати за двома маршрутами. I-реакція (5.4) і II - реакції (5.5) і (5.6):



Прискорення осадження нікелю при постійному потенціалі можна пояснити виходячи з уявлень про механізм електроосадження нікелю і його покриттів, які було висвітлено в [76, 178]. Зниження кінетичних утруднень в разі осадження покриттів Ni-P може бути викликано збільшенням концентрації електроактивних частинок в приелектродному шарі. Якщо прийняти, що в досліджуваному діапазоні потенціалів електроактивними

частинками є гідроксокомплекси нікелю, то осадження нікелю відбувається пріоритетно за рахунок електровідновлення  $\text{NiOH}^+$ . Збільшення рН приелектродного шару в результаті протікання реакцій (5.4), (5.5) і (5.7), яке супроводжує утворення фосфору із гіпофосфіт-аніону, сприяє збільшенню концентрації  $\text{NiOH}^+$  в приелектродному шарі. Оскільки буферні властивості метилсульфонатного електроліту значно нижчі, ніж сульфатного електроліту [76], слід очікувати, що в процесі електролізу рН приелектродного шару в метилсульфонатному електроліті буде змінюватися сильніше. Концентрація гідроксокомплексів нікелю залежить як від рН приелектродного шару, так і від стійкості ацидокомплексів нікелю.

Очевидно, що з даних, наведених на рисунку 5.4, виявити внесок електрохімічної реакції в швидкість утворення фосфору неможливо. Однак, цю величину можна оцінити за результатами дослідження електровідновлення гіпофосфіт-аніону в електроліті, що не містить іони нікелю.

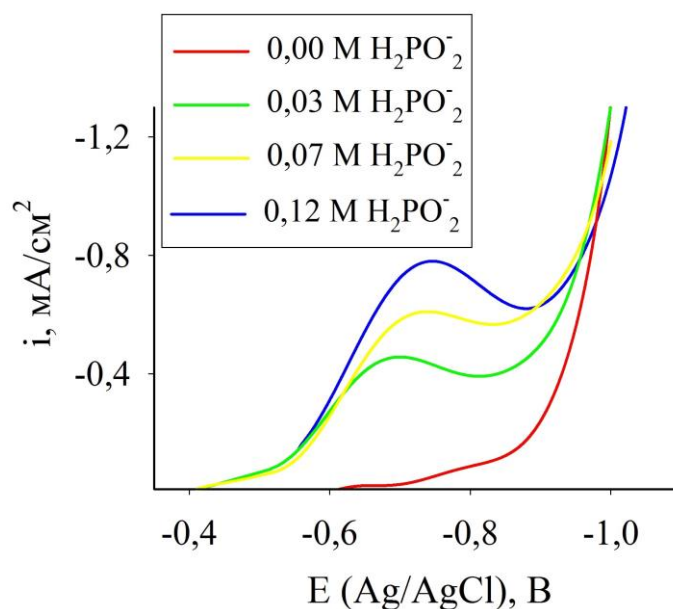


Рисунок 5.4 – Катодні вольтамперограми, отримані на платиновому електроді в розчині, що містить 1,00 М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$ , 0,70 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  і перемінної концентрації  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5$

Як випливає з рисунку 5.4, введення в розчин натрій метилсульфонату (1 М) натрій гіпофосфіту призводить до появи на катодній вольтамперограмі в ділянці потенціалів  $-0,6 - -0,9$  хвилі, висота якої зростає з підвищенням концентрації реагенту. Хвиля, виявлена на платиновому катоді, очевидно пов'язана з електровідновленням гіпофосфіт-аніонів по реакціях (5.4) і (5.5).

Електровідновлення гіпофосфіт-аніонів протікає на нікелевому електроді при більш негативних потенціалах (рис. 5.5). Підвищення рН розчину призводить до зниження граничної густини струму, що узгоджується з характером впливу кислотності розчину на швидкість протікання реакцій (5.4) і (5.5).

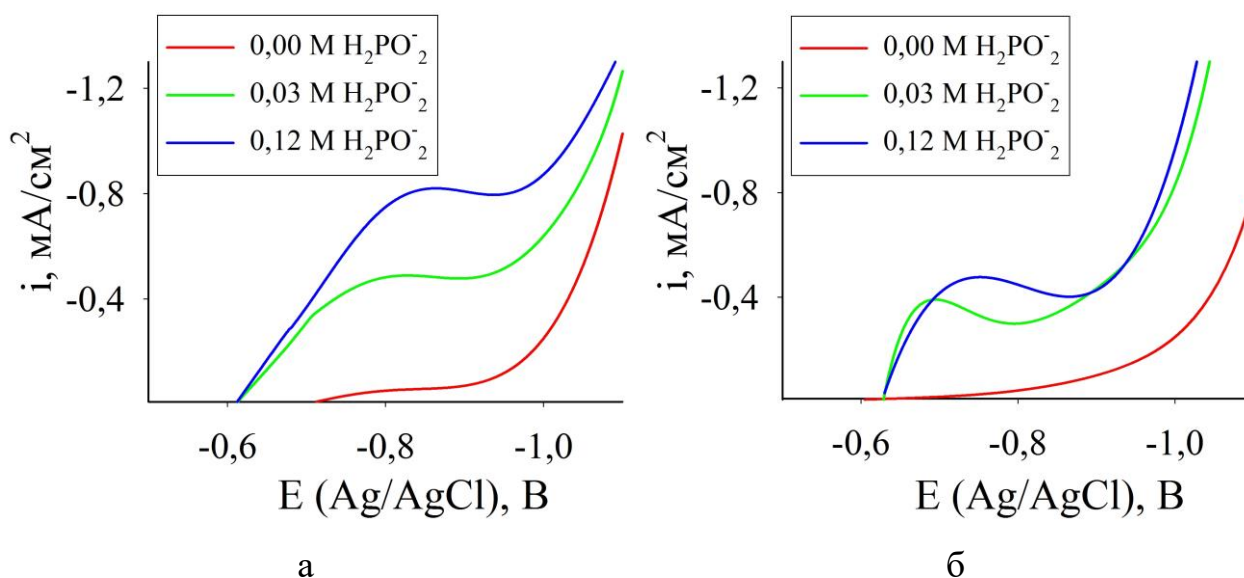


Рисунок 5.5 – Катодні вольтамперограми, отримані на нікелевому електроді в електроліті, що містить 1,00 М  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$ , 0,70 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  та перемінної концентрації  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ;  $T = 333 \text{ K}$ , рН 5 (а), рН 7 (б)

Якщо прийняти, що електровідновлення гіпофосфіт-аніонів за маршрутами I і II (реакція 5.8) в умовах електроосадження нікелю протікає незалежно і в області потенціалів катодної хвилі (рис. 5.5) контролюється дифузією гіпофосфіт-аніонів і донорів протонів в приелектродному шарі, то, використовуючи значення граничного струму  $i_p$  та закон Фарадея, можна

оцінити гранично можливу кількість фосфору, що утворюється при електроосадженні покриття Ni-P за час електролізу за маршрутами I і II, відповідно:

$$\omega_I = \frac{i_p q_I}{(i - i_p) q_{Ni} + i_p q_I}, \quad (5.9)$$

$$\omega_{II} = \frac{i_p q_{II}}{(i - i_p) q_{Ni} + i_p q_{II}}, \quad (5.10)$$

де  $q_I, q_{II}$  – електрохімічні еквіваленти фосфору, відповідні маршрутам I і II, рівні 1,157 г/(А·год) та 0,289 г/(А·год), відповідно;  
 $q_{Ni} = 1,101$  г/(А·год) – електрохімічний еквівалент нікелю;  
 $i$  – сумарна густина струму.

Із залежностей складу покриттів Ni-P за рівнянням (5.9) і (5.10) були обчислені гранично можливі кількості фосфору. Вони відповідають протіканню реакцій по одному з можливих маршрутів від густини струму осадження, які зіставлені з залежностями, отриманими експериментально. Можливі значення вмісту фосфору в осаді, що утворюється при протіканні обох маршрутів, відповідають заштрихованій області між кривими 2 і 3 (рис. 5.6).

Аналіз даних, представлених на рисунок 5.6 свідчить, що реакція електровідновлення гіпофосфіт-аніонів в процесі утворення фосфору при електроосадженні покриття Ni-P протікає переважно за першим маршрутом. Крім того, навіть у разі електровідновлення гіпофосфіт-аніонів по найбільш ефективному маршруті, розрахункове значення виявляється істотно нижче експериментального. Це означає, що певна кількість фосфору потрапляє в нікелеву матрицю в результаті протікання неелектрохімічної реакції диспропорціонування (5.7).

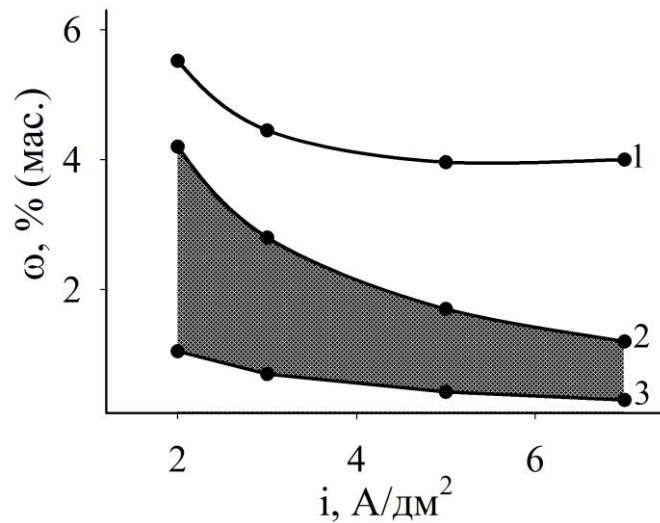


Рисунок 5.6 – Залежності вмісту фосфору в покриттях Ni-P від густини струму для метилсульфонатного електроліту з концентрацією гіпофосфіт-аніону 0,12 моль/л, отримані експериментально (крива 1) і обчислені для I (крива 2) і II (крива 3) маршрутів електровідновлення гіпофосфіт-аніонів

Наприклад, в покритті, отриманому при густині струму 5 А/дм<sup>2</sup> (рис. 5.7), що реалізується при потенціалах більш позитивних (область потенціалів за реакцією диспропорціонування – D), ніж відбувається електровідновлення гіпофосфіт-аніонів (область потенціалів за реакціями диспропорціонування та електровідновлення – D + E), виявлено 2 % (мас.) фосфору. Відзначимо, що, як впливає з рисунку 5.7, збільшення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті і, відповідно, вмісту фосфору в покритті, призводить до зменшення перенапруги при його електроосадженні.

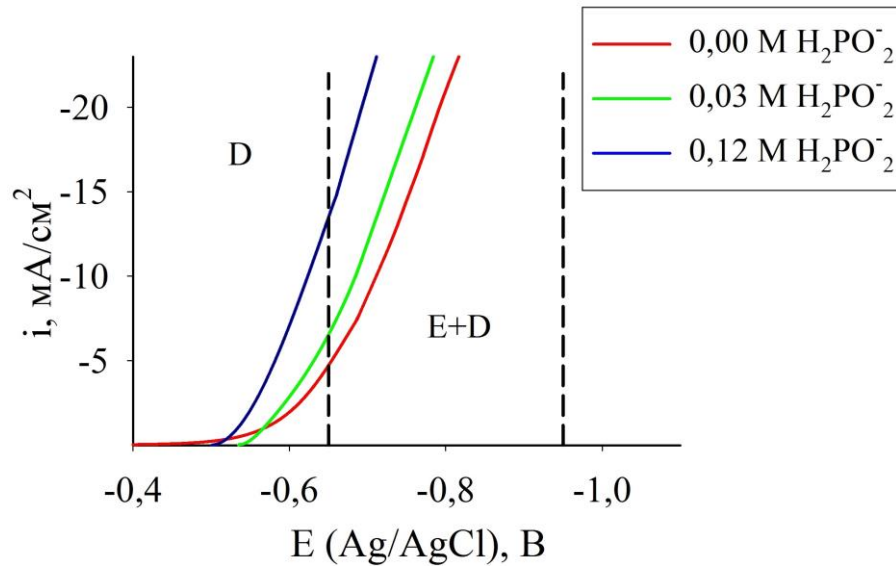


Рисунок 5.7 – Катодні вольтамперограми, отримані в метилсульфонатному електроліті за присутності  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$

Відомо, що зміщення потенціалів виділення нікелю та фосфору може відбуватися в результаті зміни вільної енергії при утворенні покриттів різного типу. Покриття, що містять до 6 % (мас.) фосфору являються твердими розчинами заміщення. В цьому випадку, зміщення рівноважного потенціалу виділення нікелю в позитивну ділянку, при цьому, можна розрахувати за рівнянням:

$$\Delta E_e = \frac{RT}{nF} \ln N_i - \frac{(1 - N_i)^2}{nF} U \quad (5.11)$$

де  $N_i$  – молярна частка  $i$ -го компонента в покритті;

$U$  – інтегральна теплота змішання, Дж/моль.

Якщо прийняти значення інтегральної теплоти зміщення рівним 10 кДж/моль, то це зміщення не перевищує 1 мВ, що, очевидно, не узгоджується з даними, наведеними на рисунок 5.6. Мабуть, неспівпадіння

пов'язані тим, що відновлення нікелю та фосфору обумовлено зміною умов електровідновлення іонів нікелю (II) при протіканні супутніх реакцій.

При електроосажденні покриттів Ni-P за гальваностатичних умов склад осади визначається швидкостями протікання реакцій утворення фосфору і електроосаждення нікелю, які характеризуються зазначеними особливостями і призводять до нелінійної залежності вмісту фосфору в осадах від концентрації гіпофосфіт-аніонів, що спостерігається на рисунку 5.1. Оскільки буферні властивості метилсульфонатного електроліту виражені в меншій мірі, ніж сульфатного [76], то це може бути причиною більш істотного підвищення рН приелектродному шару, що призводить до зниження швидкості утворення фосфору на катодній поверхні і меншому його вмісту в осадах. Таке припущення добре узгоджується з експериментальними даними за складом покриттів Ni-P (рис. 5.1), отриманих із метилсульфонатного і сульфатного електролітів.

### 5.3. Морфологія та структура композиційних покриттів Ni-P

Нікель-фосфорне покриття, осажене із метилсульфонатного електроліту, має досить тонку структуру поверхні з малими зернами, які щільно прилягають один до одного (рис. 5.8б) в порівнянні із нікелевим покриттям (рис. 5.8а).

Морфологія поверхні нікелевих покриттів, отриманих із метилсульфонатного та сульфатного електролітів відрізняються (рис. 5.8 та 5.9). Зерна металу, осаженого із метилсульфонатного електроліту мають суттєво менший розмір.

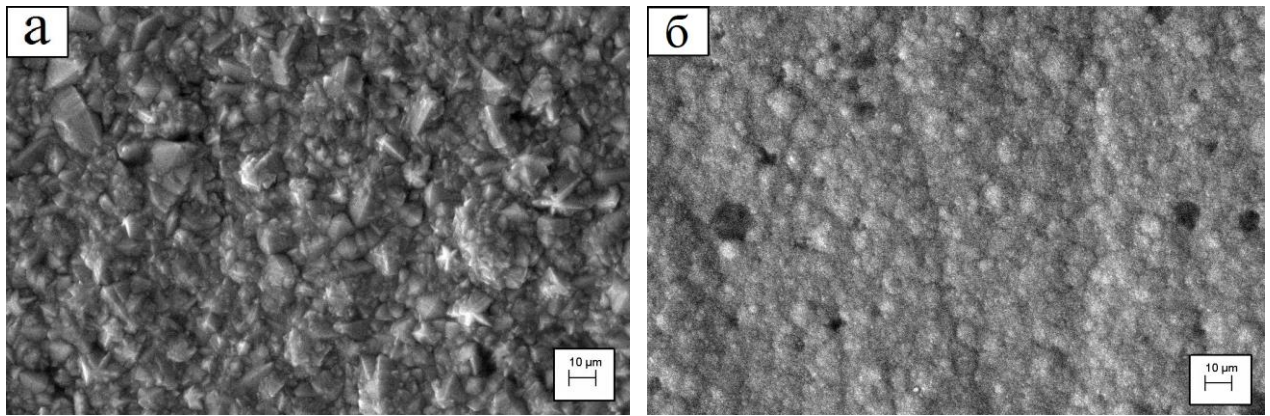


Рисунок 5.8 – Морфологія поверхні покриттів нікелю та нікель-фосфор, отриманих із метилсульфонатного електроліту за присутності  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (а – 0,00 М; б – 0,12 М); рН 3

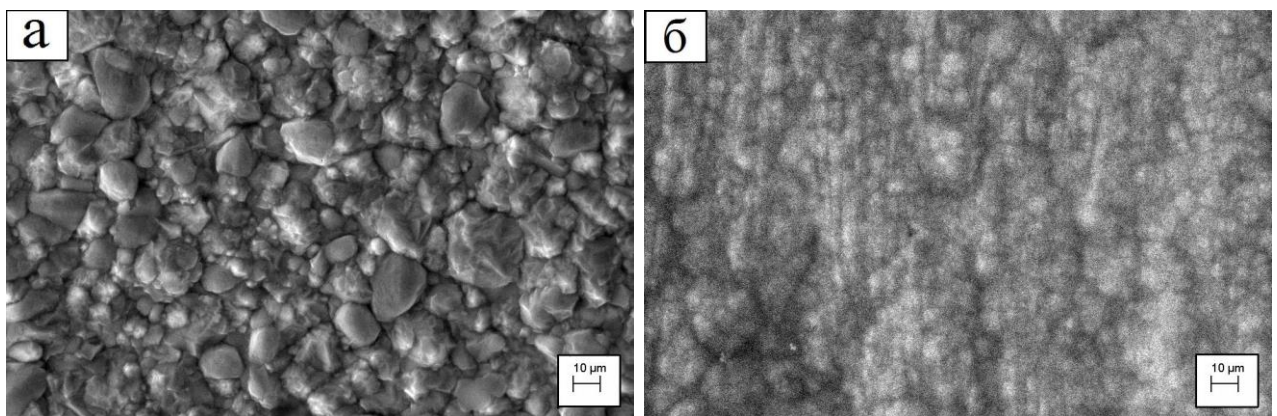


Рисунок 5.9 – Морфологія поверхні покриттів нікелю та нікель-фосфор, отриманих із сульфатного електроліту за присутності  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (а – 0,00 М; б – 0,12 М); рН 3

Електролітичні осадки Ni-P, одержані із метилсульфонатного електроліту при знижених значеннях рН, мають мікросталічну поверхню. На поверхні покриття присутні невеликі поглиблення і поодинокі опуклі ділянки (рис. 5.10а). Крім того, на поверхні можна бачити сітку тріщин, утворення яких, мабуть, викликано високими внутрішніми напруженнями досліджуваного осаду. Морфологія поверхні зразка, осадженого із сульфатного електроліту (рис. 5.10б), має дещо інший вигляд. Дрібні зерна

напівсферичної форми утворюють суцільне покриття із заглибленнями і деякою нерівністю поверхні, яка виражена в більшій мірі, ніж у покриття, отриманого із метилсульфонатного електроліту.

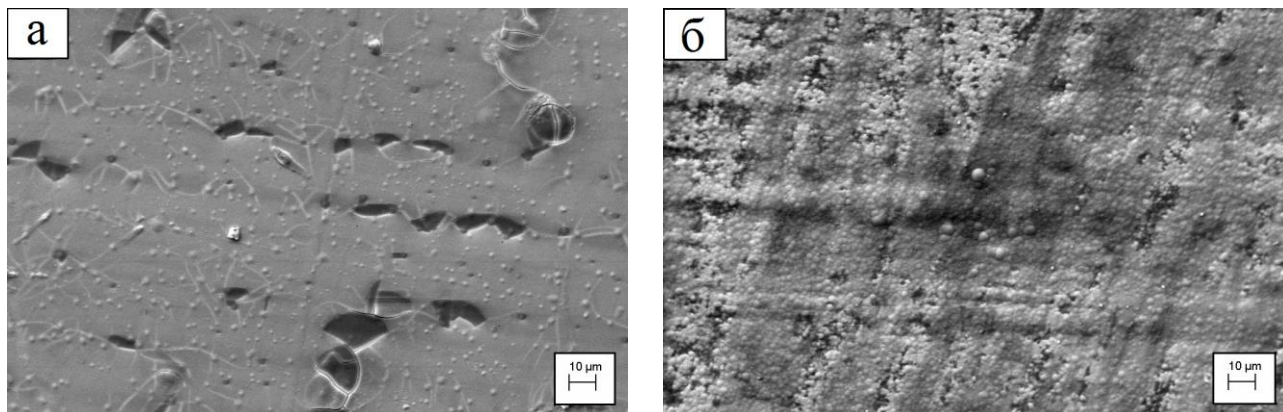


Рисунок 5.10 – Морфологія поверхні осадів Ni-P, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів за присутності в електроліті 0,12 М  $\text{NaN}_2\text{PO}_2$ ; рН 2

На рентгенограмі осаду, отриманого із метилсульфонатного електроліту при рН 3 (рис. 5.11), спостерігається чіткий пік, який відповідає кристалічній решітці нікелю з розміром кристалітів 14 нм. Цей пік, отриманий при аналізі покриття, осадженого при рН 2 (рис. 5.12а), практично вироджується в гало і розмір кристалітів при цьому дорівнює 6 нм. Подібний вид має рентгенограма осаду, отриманого із сульфатного електроліту, з тією відмінністю, що в спектральній характеристиці з'являється пік, відповідний хімічній сполуці  $\text{Ni}_2\text{P}$  в покритті, що містить 14,03 % (мас.) фосфору (рис. 5.12б). Наявність на рентгенограмах ліній міді обумовлено накладенням спектра мідної основи.

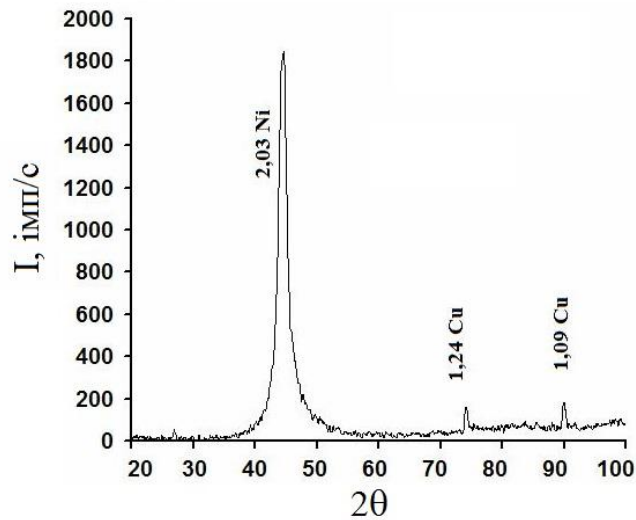


Рисунок 5.11 – Рентгенограми осаду Ni-P, отриманого із метилсульфонатного електроліту за присутності 0,12 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ; рН 3

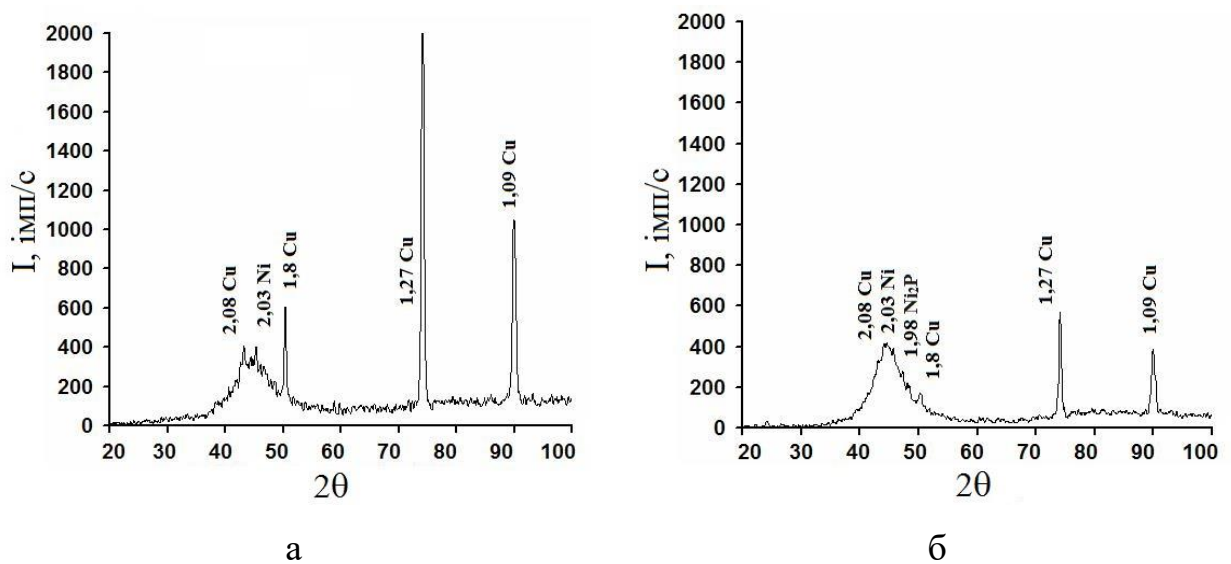


Рисунок 5.12 – Рентгенограми осадів Ni-P, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів за присутності 0,12 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ; рН 2

Зменшення розмірів кристалітів покриттів Ni-P, очевидно, пов'язано з інкорпорацією в нікелеву матрицю атомів фосфору. При зниженні рН електроліту зростає вміст фосфору в покриттях і це призводить до подрібнення кристалітів.

#### 5.4. Властивості покриттів Ni-P

При малому розмірі зерен досліджуваних покриттів зменшується дифузність відбитого від них світла і осадни Ni-P мають підвищені значення ступеня блиску в порівнянні з чистим нікелем (рис. 5.13).

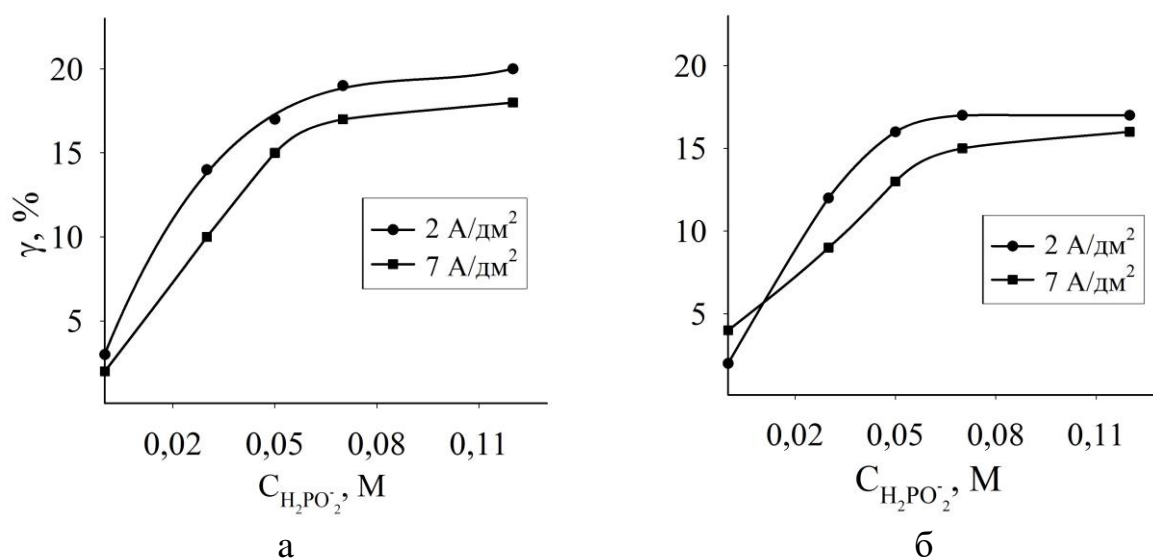


Рисунок 5.13 – Залежність ступеня блиску покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів від концентрації гіпофосфіт-аніону; рН 3

Покриття, осаджені із метилсульфонатного електроліту, виявилися більш блискучими, ніж із сульфатного, що пояснюється меншою кристалічною шорсткістю їх поверхні. Ступінь блиску осадів Ni-P, виміряна щодо срібного дзеркала, досягає 20 % при електроосадженні покриттів із метилсульфонатного електроліту та трохи нижче в разі використання сульфатного електроліту. Найбільші значення ступеня блиску відповідають ділянці низьких значень густини струму і з підвищенням її знижуються на кілька відсотків. Останнє може бути пов'язано зі зменшенням вмісту фосфору в осадах при підвищенні густини струму.

При зниженні рН розчину відбивна здатність поверхні одержуваних покриттів Ni-P збільшується (рис. 5.14). Відбивна здатність «чистих» нікелевих осадів невисока і зміна рН на неї мало впливає. Помітне збільшення ступеня блиску осадів Ni-P зі зменшенням рН електролітів осадження може бути пов'язано зі зменшенням при цьому розмірів зерен покриттів.

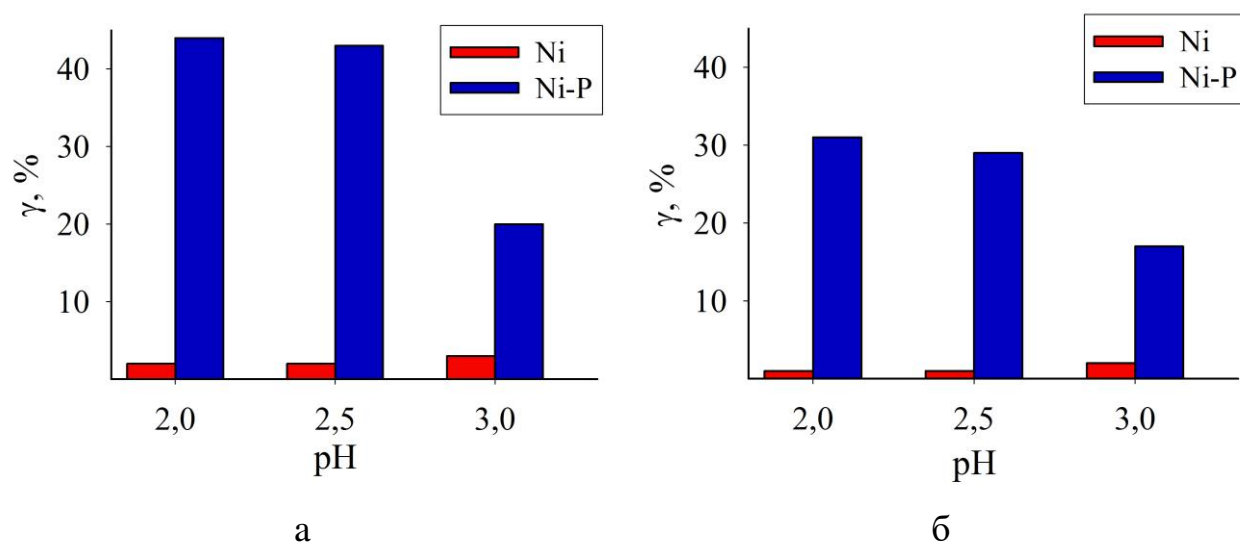


Рисунок 5.14 – Вплив рН розчину на ступінь блиску осадів, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів;  $C(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,12 \text{ M}$ ,  $i = 2 \text{ A/дм}^2$

Електролітичним покриттям нікель-фосфор властива підвищена мікротвердість, значення якої зростають при збільшенні концентрації натрію гіпофосфіту в електроліті. Мікротвердість осадів, отриманих із метилсульфонатного електроліту дещо перевершує таку для сульфатного електроліту (рис. 5.15). Залежність мікротвердості нікель-фосфорних покриттів від густини струму характеризується деяким зниженням значень при підвищенні густини струму, що може бути пов'язано зі зменшенням вмісту фосфору в покриттях (рис. 5.1). Оскільки мікротвердість є структурно-чутливою властивістю, що залежать від числа дефектів в кристалічній решітці покриттів, то очевидно, що збільшення мікротвердості осадів Ni-P в

порівнянні з нікелевим покриттям викликано спотворенням кристалічної решітки покриттів, підвищенням густини дислокацій і зниженням їх рухливості, а також подрібненням зерен осадів.

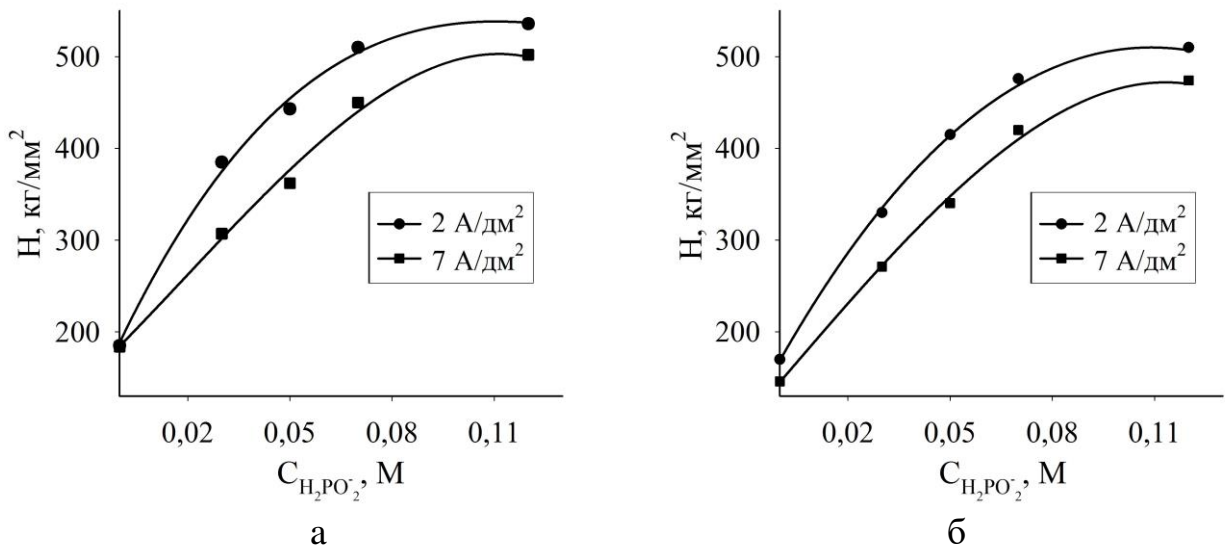


Рисунок 5.15 – Залежність мікротвердості покриттів Ni-P, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів від концентрації гіпофосфіт-аніону; рН 3

Значення мікротвердості покриттів Ni-P описується рівнянням Холла-Петча (Розділ 3, рівняння (3.1) та (3.2)), при зменшенні розмірів кристалітів значення зростають. Вплив рН електроліту осадження на мікротвердість одержуваних покриттів незначний (рис. 5.16). Причиною підвищеної мікротвердості осадів, отриманих із метилсульфонатного електроліту, що містять меншу кількість фосфору порівняно з покриттями із сульфатного електроліту, може бути зміна кристалічної решітки, пов'язана з впровадженням гідроксидних з'єднань нікелю. Через низькі буферні властивості метилсульфонатного електроліту концентрація колоїдних частинок гідроксиду нікелю в приелектродному шарі повинна бути більшою, ніж в сульфатному електроліті.

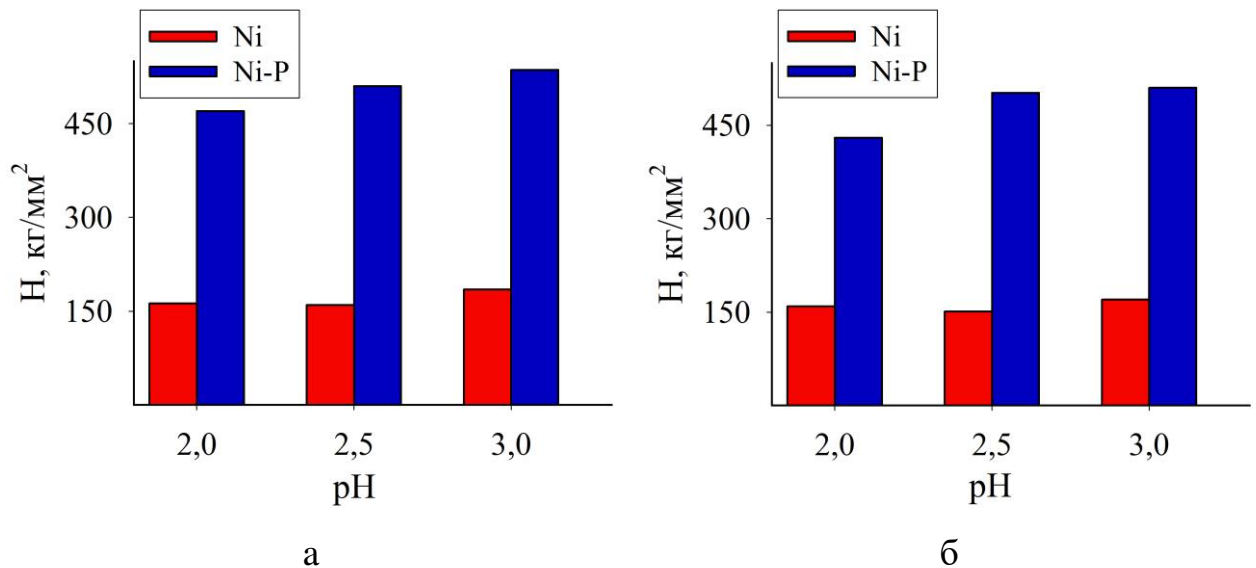


Рисунок 5.16 – Вплив рН розчину на мікротвердість осадів, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів;  $C(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0,12 \text{ M}$ ,  $i = 2 \text{ A/дм}^2$

Нікель-фосфорні покриття осаджені із метилсульфонатного електроліту характеризуються підвищеними внутрішніми напруженнями, значення яких зростають зі збільшенням концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті (рис. 5.17).

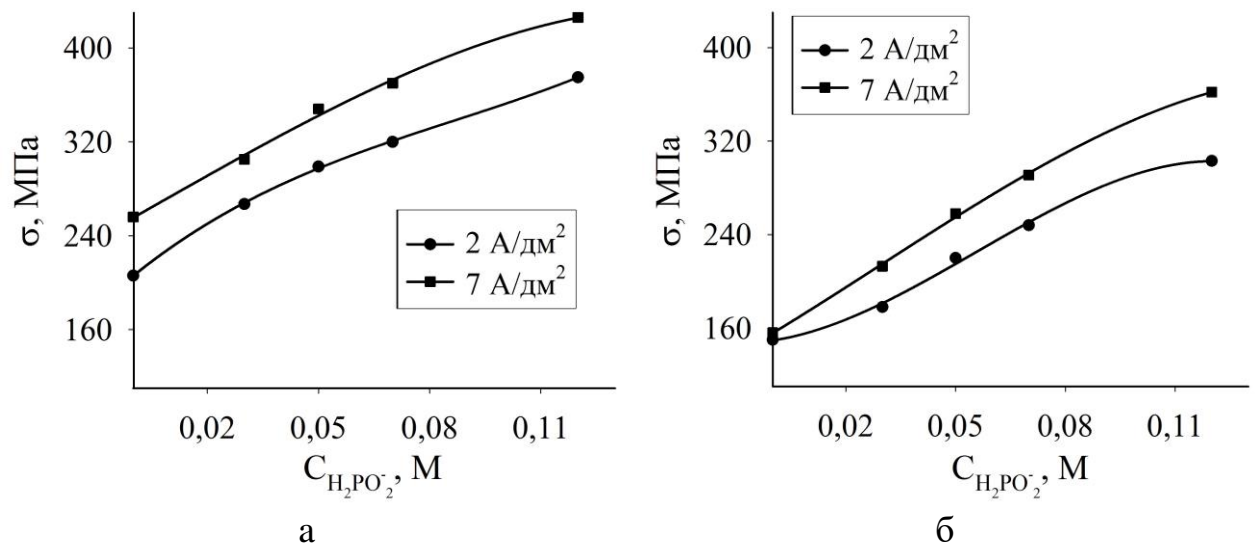


Рисунок 5.17 – Залежність внутрішніх напружень покриттів Ni-P, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів від концентрації гіпофосфіт-аніону; рН 3

Очевидно, це пов'язано зі структурними змінами кристалічної решітки покриттів, які відбуваються в результаті включення до осаду фосфору тим більшою мірою, чим більше концентрація натрій гіпофосфіту в електроліті. У покриттях Ni-P відбувається стиснення осаду, що викликає внутрішні напруження розтягнення. При збільшенні густини струму внутрішні напруження покриттів змінюються незначно.

Збільшення вмісту фосфору в покриттях, осаджених при зниженні рН електроліту (рис. 5.2), призводить до зменшення внутрішніх напружень (рис. 5.18). Мабуть, спостережуваний ефект пов'язаний з появою в покриттях мікротріщин, які дійсно можна бачити на рисунку 5.10а.

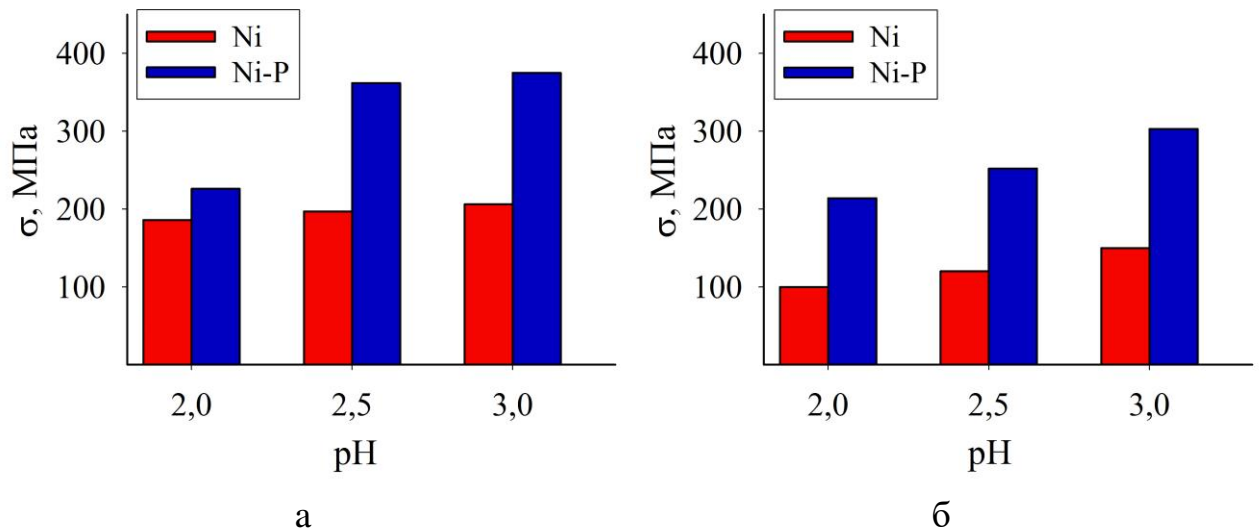


Рисунок 5.18 – Вплив рН розчину на внутрішні напруження, отриманих із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів;  $C(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0,12 \text{ М}$ ,  $i = 2 \text{ А/дм}^2$

На рисунку 5.19 представлені петлі гістерезису, які було отримано при кімнатній температурі. Встановлено, що нікелеве покриття, осаджене із метилсульфонатного електроліту при рН 3 проявляє намагнічення насичення ( $M_s$ ), яке становить  $36 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  та коерцитивну силу ( $H_c$ ) 20 ерстед. Покриття Ni-P, одержане за тих же умов показує  $M_s = 16 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  и  $H_c = 10$  ерстед, в той час, покриття Ni-P, осаджене із метилсульфонатного електроліту при

pH 2 має характеристики  $M_s = 2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$  и  $H_c = 6$  ерстед. Магнітні властивості гальванопокриттів на основі нікелю значною мірою залежать від складу покриттів. Зниження pH електроліту призводить до збільшення вмісту фосфору в осадах (рис. 5.2). Покриття Ni-P, одержані при pH 3, містять 5 % (мас.) фосфору, тоді як покриття, осаджені при pH 2, містять 8 % (мас.).

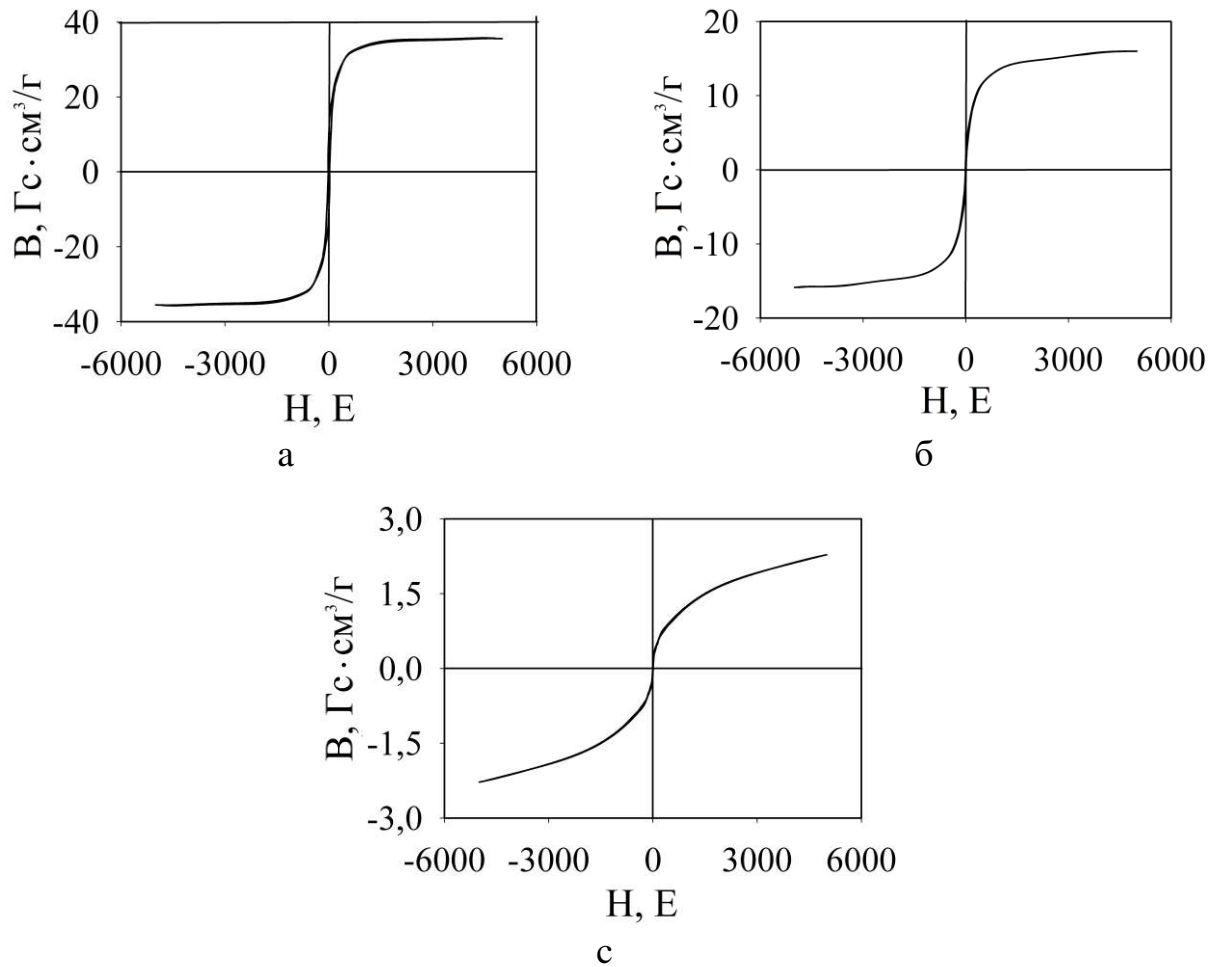


Рисунок 5.19 – Петлі гістерезису для нікелю (а) та покриттів Ni-P, осаджених із метилсульфонатного електроліту за присутності  $0,12 \text{ М H}_2\text{PO}_2^-$  при pH 3 (б) та pH 2 (c),  $i = 2 \text{ А/дм}^2$

Отже, зменшення намагнічення насичення зі зниженням pH викликано зміною складу покриттів. Значення намагнічення насичення, з ростом вмісту фосфору в покриттях, зменшуються в десятки раз, а осад стає парамагнітними. У міру збільшення вмісту фосфору в покриттях відстань

між атомами нікелю змінюється при збільшенні кристалічної решітки. Атом фосфору займає позицію між атомами нікелю та Ni-Ni-взаємодія змінюється Ni-P-Ni. Це призводить до перетворення феромагнітного матеріалу в парамагнітний [121]. Менші значення коерцитивної сили в осадах Ni-P порівняно з нікелем можна пояснити утворенням аморфної структури завдяки збільшенню вмісту фосфору в металевій матриці [179].

Одним із основних параметрів, що характеризують каталітичні властивості матеріалу в тій чи іншій реакції, являється її перенапруження. Катодні поляризаційні криві виділення водню на нікелевому та нікель-фосфорному електроді представлені на рисунку 5.20. Підвищення вмісту неметалевого компонента в металевій матриці сприяє зміщенню кривих виділення водню в більш позитивну ділянку потенціалів, що сприяє полегшенню перенапруження реакції виділення водню.

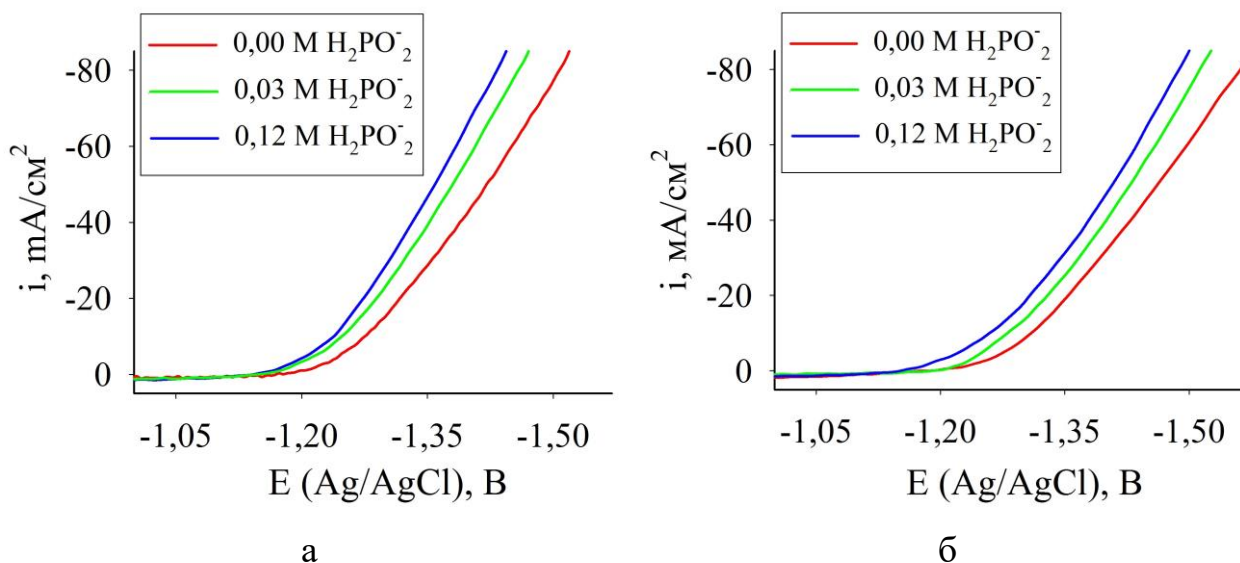


Рисунок 5.20 – Криві виділення водню на каталізаторі Ni-P, осаджених із метилсульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів за присутності перемінної концентрації  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ; рН 2

Покриття Ni-P, осаджені із метилсульфонатного електроліту проявляють більш виражену каталітичну дію ніж осади, одержані із сульфатного електроліту за однакових умов. Хоча характер зміщення кривих

виділення водню на них подібний. Значення відповідної різниці перенапружень виділення водню наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Влив умов електроосадження покриттів Ni-P на зміну значень перенапруження виділення водню на відповідних електродах.

Концентрація $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ в електроліті, М	Метилсульфонатний електроліт		Сульфатний електроліт	
	$i$ , мА/см <sup>2</sup>		$i$ , мА/см <sup>2</sup>	
	-0,01	-0,06	-0,01	-0,06
	$\Delta\eta$ , мВ		$\Delta\eta$ , мВ	
0	0	0	0	0
0,03	22	35	30	40
0,12	38	63	50	65

Отримані закономірності можна пояснити геоморфною зміною структури покриттів та зміною електронної конфігурації нікелю внаслідок інкорпорування фосфору в осаді [180]. Для протікання реакції депротонування (реакція 1.4) потрібна наявність вільних d-станів і неспарених електронів. В свою чергу, при формуванні покриттів фосфор, який не має d-електронів, виступає в якості акцептора та зменшує кількість придатних станів для зв'язування адсорбованого протону з поверхнею. Як наслідок, електронна конфігурація нікелю змінюється та каталітична активність осадів Ni-P повинна зменшуватися по мірі збільшення вмісту фосфору. Разом з тим відбувається зміна структури покриттів від кристалічної до аморфної та утворення каталітично-активних центрів [112, 133, 181].

## 5.5 Висновки за розділом

1. Встановлено, що при електроосажденні покриттів Ni-P із метилсульфонатного електроліту в осад потрапляє менша кількість фосфору, ніж при електролізі із сульфатного електроліту. Збільшення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті та зниження рН електроліту призводять до збільшення вмісту фосфору в покриттях. Натомість, підвищення густини струму впливає інакше, процентний вмісту фосфору в покритті зменшується через прискорення виділення нікелю при незмінній швидкості утворення фосфору.

2. Співосаждення нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту характеризується рядом особливостей, які пов'язані з буферними властивостями електроліту. Склад покриття Ni-P визначається співвідношенням швидкостей виділення його компонентів, які в свою чергу, залежать від кількісного складу електроліту, його кислотності і густини струму електроосаждення. Утворення фосфору відбувається в результаті електрохімічного відновлення гіпофосфіт-аніону і хімічної реакції диспропорціонування гіпофосфіт-аніону на каталітично активній нікелевій поверхні катода.

3. Включення фосфору викликає суттєві зміни структури покриттів, що позначаються на ступені блиску, мікротвердості, внутрішніх напружень осадів, магнітних та каталітичних властивостей. Значення ступеня блиску, мікротвердості і внутрішніх напружень покриттів Ni-P, отриманих із метилсульфонатного електроліту вищі значення, ніж покриттів, нанесених із сульфатного. Це пов'язано з тим, що поряд з фосфором, що потрапляє в покриття, на структуру осадів впливає значна кількість дисперсії нікель гідроксиду, яка утворюється внаслідок більш низьких буферних властивостей в метилсульфонатному електроліті. Крім того, покриття Ni-P, осажені із метилсульфонатного електроліту при рН 2 набувають парамагнітних

властивостей та цим самим стають перспективними матеріалами, які можуть використовуватися в радіоелектронній техніці. Інкорпорування фосфору в покриття чинить вплив на їх електрокаталітичну активність, по мірі збільшення фосфору активність зростає. Наведені дані свідчать про те, що використання метилсульфонатного електроліту дозволяє надати осадам Ni-P задані фізико-хімічні властивості при меншому вмісті фосфору, ніж при осадженні із сульфатного електроліту.

4. Рентгеноструктурний аналіз показав, що включення фосфору в осади призводить до зменшення розмірів кристалітів. Не однакова кількість дефектів в структурі покриттів, осаджених із метилсульфонатного та сульфатного електролітів може бути обумовлено різним фазовим складом фосфоровмісних покриттів.

Результати наукових досліджень розділу 5 опубліковані в [182–197].

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи була вирішена науково-практична задача встановлення закономірностей електроосадження нанокompatитів на основі нікелю із метилсульфонатного електроліту; виявлення зв'язку між умовами одержання та складом композитів, структурою, фізико-хімічними та каталітичними властивостями покриттів та одержані наступні результати:

1. Запропоновано класифікацію електрохімічних композиційних покриттів за механізмом їх формування, відповідно до якої визначені основні закономірності електроосадження нанокompatитів на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів.

2. Показано, що інкорпорування титан діоксиду в нікелеву матрицю призводить до зміни морфології поверхні та структури композиційних покриттів. Наявність частинок  $\text{TiO}_2$  в нікелевій матриці призводить до підвищення внутрішніх напружень, мікротвердості і фотокаталітичної активності покриттів. Показано, що фотокаталітична активність композитів  $\text{Ni-TiO}_2$  безпосередньо пов'язано зі ступенем заповнення їх поверхні частинками  $\text{TiO}_2$ . Для підвищення фотокаталітичної активності запропоновано наносити композити на попередньо сформовану матрицю з розвиненою поверхнею, в якості якої використано нікелеве покриття з інкорпорованими в нього частками карбонільного порошку нікелю.

3. Показана можливість електроосадження нанокompatитів  $\text{Ni/TiO}_2$  та  $\text{Ni/CeO}_2$  із метилсульфонатних електролітів, що містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази.

4. Встановлено, що фотокаталітична активність нанокompatитів  $\text{Ni/TiO}_2$  при вмісті дисперсної фази 0,289 % (мас.) подібна до фотокаталітичної активності композитів  $\text{Ni-TiO}_2$ , що одержані із суспензійного електроліту і містять 2,340 % (мас.) титан діоксиду.

Запропоновано спосіб збільшення питомої кількості  $\text{TiO}_2$  на поверхні електрода за рахунок нанесення композита із істинного метилсульфонатного електроліту, на металеву матрицю з попередньо розвиненою поверхнею.

5. Встановлено вплив умов одержання композиту  $\text{Ni/CeO}_2$  із метилсульфонатного електроліту, що містить водорозчинну сіль церій (III) метилсульфонат, на ступінь блиску, мікротвердість, внутрішні напруження та електрокаталітичні властивості покриттів.

6. Встановлено, вплив умов електроосадження та складу електроліту на вміст фосфору в покриттях. Збільшення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті та зниження рН електроліту призводять до збільшення вмісту фосфору в покриттях, підвищення густини струму впливає інакше.

7. Визначено механізм сумісного співосадження фосфору та нікелю, згідно з яким, утворення фосфору відбувається в результаті електрохімічного відновлення гіпофосфіт-аніона і хімічної реакції диспропорціонування гіпофосфіт-аніона на каталітично активній нікелевій поверхні катода.

8. Включення фосфору викликає суттєві зміни структури покриттів, що позначаються на ступені блиску, мікротвердості, внутрішніх напружень осадів, магнітних і електрокаталітичних властивостей. Рентгеноструктурний аналіз показав, що включення фосфору в осаді призводить до зменшення розмірів кристалітів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 287–301.
2. Сайфуллин, Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1972. – 168 с.
3. Сайфуллин, Р. С. Композиционные покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
4. Антропов, Л. И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л. И. Антропов, Ю. Н. Лебединский. – К.: Техніка, 1986. – 200 с.
5. Walsh, F. C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology / F. C. Walsh, C. Ponce de Leon // Transactions of the IMF. – 2014. – Vol. 92. – P. 83–98.
6. Low, C. T. J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 371–383
7. Junli, W. Study on characteristics of Ni-WB composites containing CeO<sub>2</sub> nano-particles prepared by pulse electrodeposition / W. Junli, X. Ruidong, Y. Zhang // Journal of Rare Earths. – 2012. – Vol. 30. – P. 43–47.
8. Мингазова, Г. Г. Физико-химические свойства никелевых композиционных покрытий / Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина, С. В. Водопьянова, Р. С. Сайфуллин, В. В. Жилияков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 21. – С. 303–305.
9. Bercot, P. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation / P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 157. – P. 282–289.

10. Mohajeri, S. An Investigation on the Electrodeposition Mechanism of Ni-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings / S. Mohajeri, A. Dolati, M. Ghorbani // *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*. – 2016. – Vol. 49 – P. 51–63.

11. Zhang, Z. Effect of particle concentration on property of electrodeposited Ni-ZrC nanocomposites / Z. Zhang, C. Jiang, X. Wu, N. Ma // *Materials Research Innovations*. – 2014. – Vol. 18. – P. 146–151.

12. El-Sherik, A. M. Deviations from hall-petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel / A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 27. – P. 1185–1188.

13. Aruna, S. T. Effect of titania particles preparation on the properties of Ni-TiO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings / S. T. Aruna, M. Muniprakash, V. W. Grips // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 43. – P. 805–815.

14. Ebrahimi, F. The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel / Ebrahimi, F. and Ahmed Z. // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2003. – Vol. 33. – P. 733–739.

15. Ahmad, Y. H. Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: A review. / Y. H. Ahmad, A. Mohamed // *International journal of electrochemical science*. – 2014. – Vol. 9. – P. 1942–1963.

16. Spanou, S., Ni/nano-TiO<sub>2</sub> composite electrodeposits: textural and structural modifications / S. Spanou, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54 – P. 2547–2555.

17. Xue, Y. J. Electrodeposition and mechanical properties of Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites / Y. J. Xue, D. Zhu, F. Zhao // *Journal of materials science*. – 2004. – Vol. 39 – P. 4063–4066.

18. Shao, I. Kinetics of particle codeposition of nanocomposites / I. Shao, P. M. Vereecken, R. C. Cammarata, P. C. Searson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149. – P. 610–614.

19. Singh, V. B. Electrodeposition of Ni composites and nanocomposites from aqueous organic solution / V. B. Singh, P. Pandey // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. – 2005. – Vol. 8. – P. 299–303.

20. Holmberg, J. P. Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: experimental and theoretical investigations / J. P. Holmberg, E. Ahlberg, J. Bergenholtz, M. Hassellöv, Z. Abbas // *Journal of colloid and interface science*. – 2013. – Vol. 407. – P. 168–176.

21. Zeng, Y. B. Preparation and Characterization of Electrodeposited Ni-CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings with High Current Density / Y. B. Zeng, N. S. Qu, X. Y. Hu // *International journal of electrochemical science*. – 2014. – Vol. 9. – P. 8145–54.

22. Wang, S. C. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite / S. C. Wang, W. C. J. Wei // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 78. – P. 574–580.

23. Ferkel, H. Electrodeposition of particle-strengthened nickel films / H. Ferkel, B. Müller, W. Riehemann // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – Vol. 234. – P. 474–476.

24. Garcia, I. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles / I. Garcia, J. Fransaer, J. P. Celis // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 148. – P. 171–178.

25. Космынина, М. Композиционные покрытия с регулируемым фазовым составом / *Физическая мезомеханика*. – 2004. – Т. 7. – С. 153–156.

26. Кубрак, П. Б. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы / П. Б. Кубрак, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский, В. В. Чаевский // *Гальванотехника и обработка поверхностей*. – 2012. – Vol. 20. – P. 4–49.

27. Chen, X. H. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes / X. H. Chen, F. Q. Cheng, S. L. Li, L. P. Zhou, D. Y. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 155. – P. 274–278.

28. Walsh, F. C. Influence of surfactants on electrodeposition of a Ni-nanoparticulate SiC composite coating / F. C. Walsh, C. T. J. Low, J. O. Bello // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2015. – Vol. 93. – P. 147–156.

29. Сайфуллин, Р. С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро-и наночастиц / Р. С. Сайфуллин, А. И. Хацринов, С. В. Водопьянова, Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. – №. 6. – С. 80–90.

30. Яворська Н. М. Оцінка зносостійкості композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю з нановключеннями нітридів / Н. М. Яворська, С. Я. Підгайчук, О. С. Дробот // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2015. – №. 5. – С. 33–37.

31. Aliofkhaeaei, M. Effect of the duty cycle of pulsed current on nanocomposite layers formed by pulsed electrodeposition / M. Aliofkhaeaei, S. Ahangarani, A. S. Rouhaghdam // *Rare Metals*. – 2010. – Vol. 29. – P. 209–213.

32. Wang, L. Comparison of three nickel-based carbon composite catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / L. Wang, Y. Li, X. Yin, Y. Wang, L. Lu, A. Song, G. Shao // *Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 22655–22662.

33. Napłoszek-Bilnik, I. Electrodeposition of composite Ni-based coatings with the addition of Ti or/and Al particles / I. Napłoszek-Bilnik, A. Budniok, B. Łosiewicz, L. Pająk, E. Łągiewka // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 474. – P. 146–153.

34. Hasannaemi, V. Fabrication of NiTi layer via co-electrodeposition of nickel and titanium / V. Hasannaemi, T. Shahrabi, S. Sanjabi // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 210. – P. 10–14.

35. Абросимова, Г. Е. Образование, структура и микротвердость нанокристаллических сплавов Ni-Mo-B / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, И. И. Зверькова, А. Ф. Гуров, Ю. В. Кирьянов // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – Р. 10–16.

36. Gurrappa, I. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization a review / I. Gurrappa, L. Binder // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – Vol. 9. – P. 1–11.

37. Guglielmi, N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // Journal of the Electrochemical Society. – 1972. – Vol. 119. – P. 1009–1012.

38. Fransaer, J. Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals / J. Fransaer, J. P. Celis, J. R. Roos // Journal of the Electrochemical Society. – 1992. – Vol. 139. – P. 413–425.

39. Aruna, S. T. Synthesis and characterization of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings containing different forms of alumina / S. T. Aruna, V. W. Grips, K. S. Rajam // Journal of Applied electrochemistry. – 2010. – Vol. 40. – P. 2161–2169.

40. Celis, J. P. A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix / J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens // Journal of the Electrochemical Society. – 1987. – Vol. 134. – P. 1402–1408.

41. Lin, C. S. Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings / C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, C. H. Chang // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 3690–3697.

42. Thiemig, D. Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings / D. Thiemig, A. Bund // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2976–2984.

43. Vereecken, P. M. Particle codeposition in nanocomposite films / P. M. Vereecken, I. Shao, P. C. Searson // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147. – P. 2572–2575.

44. Aal, A. A. Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application / A. A. Aal, H. B. Hassan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 477. – P. 652–656.

45. Mohajeri, S. The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates / S. Mohajeri, A. Dolati, M. Ghorbani // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 262. – P. 173–183.

46. Gomes, A. Zn-TiO<sub>2</sub> composite films prepared by pulsed electrodeposition / A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, M. H. Mendonça, F. M. Costa // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2005. – Vol. 9. – P. 190–196.

47. Song, K. Photocatalytic activity of (copper, nitrogen)-codoped titanium dioxide nanoparticles / K. Song, J. Zhou, J. Bao, Y. Feng // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91. – P. 1369–1371.

48. Lajevardi, S. A. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings / S. A. Lajevardi, T. Shahrabi // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256. – P. 6775–6781.

49. Li, Q. Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating for sintered NdFeB magnet / Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 482. – P. 339–344.

50. Pavlov, A. I. Influence of nano-TiO<sub>2</sub> co-deposition on the morphology, microtopography and crystallinity of Ni/nano-TiO<sub>2</sub> electrosynthesized nanocomposite coatings / A. I. Pavlov, L. Benea, J. P. Celis, L. Vazquez // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2013. – Vol. 8. – P. 1043–1050.

51. Chen, W. Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings / W. Chen, Y. He, W. Gao // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 2487–2492.

52. Mahlambi, M. M. Layer-by-layer self-assembled metal-ion-(Ag-, Co-, Ni-, and Pd-) doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: synthesis, characterisation, and visible light degradation of Rhodamine B / M. M. Mahlambi, A. K. Mishra, S. B. Mishra,

A. M. Raichur, B. B. Mamba, R. W. Krause // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–12.

53. Fan, L. Single-site nickel-grafted anatase TiO<sub>2</sub> for hydrogen production: toward understanding the nature of visible-light photocatalysis / L. Fan, J. Long, Q. Gu, H. Huang, H. Lin, X. Wang // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 320. – P. 147–159.

54. Liu, Q. Cobalt-phosphate/Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes composite photoanodes for solar water oxidation / Q. Liu, D. Ding, C. Ning, X. Wang // *Materials Science and Engineering: B*. – 2015. – Vol. 202. – P. 54–60.

55. Gupta, S. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route / S. Gupta, M. Tripathi // *Open Chemistry*. – 2012. – Vol. 10. – P. 279–294.

56. Reyes-Coronado, D. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile / D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. D. de Coss, G. Oskam // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – P. 1–10.

57. Oskam, G. The growth kinetics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio / G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 1734–1738.

58. Banfield, J. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / J. Banfield // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8. – P. 2073–2076.

59. Zhang, H. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles / H. Zhang, J. F. Banfield // *American Mineralogist*. – 1999. – Vol. 84. – P. 528–535.

60. Ranade, M. R. Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> / M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, H. J. Whitfield // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2002. – Vol. 99. – P. 6476–6481.

61. Zhang, H. Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles / H. Zhang, J. F. Banfield // *Chemistry of materials*. – 2005. – Vol. 17. – P. 3421–3425.

62. Gupta, V. K. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface / V. K. Gupta, R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal, M. Shrivastava // *Materials Science and Engineering: C*. – 2011. – Vol. 31. – P. 1062–1067.

63. Davis, R. J. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes / R. J. Davis, J. L. Gainer, G. O'Neal, I. W. Wu // *Water Environment Research*. – 1994. – Vol. 66. – P. 50–53.

64. Хороших, В. М. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины / В. М. Хороших, В. А. Белоус // *Физическая инженерия поверхности*. – 2009. – Т. 7. – С. 223–238.

65. Ochiai, T. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification / T. Ochiai, A. Fujishima // *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*. – 2012. – Vol. 13 – P. 247–262.

66. Hashimoto, K. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects / K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima // *Japanese journal of applied physics*. – 2005. – Vol. 44. – P. 8269–8285.

67. Nakata, K. Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: new materials and recent applications / K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 84. – P. 103–111.

68. Spanou, S. Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO<sub>2</sub> metal matrix composites / S. Spanou, A. I. Kontos, A. Siokou, A. G. Kontos, N. Vaenas, P. Falaras, E. A. Pavlatou // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 105. – P. 324–332.

69. Aruna, S. T. Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings / S. T. Aruna, C. N. Bindu, V. E. Selvi, V. W. Grips,

K. S. Rajam // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 6871–6880.

70. Aruna, S. T. Studies on electrodeposited nickel–yttria doped ceria composite coatings / S. T. Aruna, V. W. Grips, V. E. Selvi, K. S. Rajam // *Journal of applied electrochemistry*. – 2007. – Vol. 37. – P. 991–1000.

71. Xue, Y. J. Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating / Y. J. Xue, H. B. Liu, M. M. Lan, J. S. Li, H. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 3539–3545.

72. Xiong, C. Microstructure and Properties of Electrodeposited Ni-CeO<sub>2</sub> Coatings / C. Xiong, Y. Wang, B. Hu, L. Chen, S. L. Tay, A. Xu, W. Gao // *International journal of electrochemical science*. – 2016. – Vol. 11. – P. 906–914.

73. Sen, R. Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix / R. Sen, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das // *Journal of alloys and compounds* – 2010. – Vol. 489. – P. 650–658.

74. Creus, J. Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate / J. Creus, F. Brezault, C. Reber, M. Gadouleau // *Surface and Coatings technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 4636–4645.

75. Справочник химика. Том 3 / под. ред. Б. П. Никольский – М. : Химия, 1965 – 1008 с.

76. Danilov, F. I. Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte / F. I. Danilov, I. V. Sknar, Yu. E. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 47. – P. 1035–1042.

77. Hamlaoui, Y. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterization / Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rébéré, L. Tifouti, J. Creus // *Materials chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 113. – P. 650–657.

78. Hayes, S. A. The phase stability of cerium species in aqueous systems i. e-ph diagram for the Ce-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system / S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer // Journal of the Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149. – P. 623–630.

79. Arurault, L. Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel / L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R. S. Bes // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 466. – P. 75–80.

80. Bouchaud, B. pH-distribution of cerium species in aqueous systems / B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza // Journal of Rare Earths. – 2012. – Vol. 30. – P. 559–562.

81. Tamboli, A. H. Synthesis and application of CeO<sub>2</sub>-NiO loaded TiO<sub>2</sub> nanofiber as novel catalyst for hydrogen production from sodium borohydride hydrolysis / A. H. Tamboli, A. A. Chaugule, F. A. Sheikh, W. J. Chung, H. Kim // Energy. – 2015. – Vol. 89. – P. 568–575.

82. Hasannejad, H. EIS study of nano crystalline Ni-cerium oxide coating electrodeposition mechanism / H. Hasannejad, T. Shahrabi, M. Jafarian, A. S. Rouhaghdam // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 1924–19300.

83. Huiming, J. Structural characterization and corrosive property of Ni-P/CeO<sub>2</sub> composite coating / J. Huiming, S. Jiang, L. Zhang // Journal of Rare Earths. – 2009. – Vol. 27. – P. 109–113.

84. Ведь, М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2010. – 272 с

85. Zheng, Z. Effects of CeO<sub>2</sub> on the microstructure and hydrogen evolution property of Ni-Zn coatings/ Z. Zheng, N. Li, C. Q. Wang, D. Y. Li, F. Y. Meng, Y. M. Zhu // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 222. – P. 88–91.

86. Zheng, Z., Electrochemical synthesis of Ni-S/CeO<sub>2</sub> composite electrodes for hydrogen evolution reaction / Z. Zheng, N. Li, C. Q. Wang, D. Y. Li,

F. Y. Meng, Y. M. Zhu, G. Wu // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 230. – P. 10–14.

87. Chen, Z. Preparation of Ni-CeO<sub>2</sub> composite coatings with high catalytic activity for hydrogen evolution reaction / Z. Chen, G. Shao, Z. Ma, J. Song, G. Wang, W. Huang // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 160. – P. 34–37.

88. Zheng, Z. Ni-CeO<sub>2</sub> composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte / Z. Zheng, N. Li, C. Q. Wang, D. Y. Li, Y. M. Zhu, G. Wu // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 13921–13932.

89. Xie, Z. Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction / Z. Xie, P. He, L. Du, F. Dong, K. Dai, T. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 88. – P. 390–394.

90. Lee, K. H. Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films / K. H. Lee, D. Chang, S. C. Kwon // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50 – P. 4538–4543.

91. Витязь, П. А. Структура и триботехнические свойства гальванических покрытий Ni-B и Co-B / П. А. Витязь, В. А. Кукареко, Л. С. Цыбульская, Ю. Н. Бекиш, Т. В. Гаевская // *Трение и износ*. – 2010. – Т. 31. – С. 159–167.

92. Bonin, L. Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings / L. Bonin, N. Bains, V. Vitry, A. J. Cobley // *Ultrasonics*. – 2017. – Vol. 77. – P. 61–68.

93. Орлова, А. А. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих малоновую кислоту / А. А. Орлова, Т. В. Пузакова, Т. Е. Цупак // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 27. – С. 52–58.

94. Rogozhin, V. V. Comparison of the reactivities of main boron-containing additives used in electrodeposition of nickel-boron coatings // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2008. – Vol. 81. – P. 592–596.

95. Gorbunova, K. M. Electroless Deposition of Nickel-Boron Alloys Mechanism of Process, Structure, and Some Properties of Deposits / K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov, V. P. Moiseev // Journal of the Electrochemical Society. – 1973. – Vol. 120. – P. 613–618.

96. Krishnaveni, K. Corrosion resistance of electrodeposited Ni–B and Ni–B-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings / K. Krishnaveni, T. S. Narayanan, S. K. Seshadri // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 480. – P. 765–770.

97. Balaraju, J. N. Hardness and wear behaviour of electroless Ni–B coatings / J. N. Balaraju, A. Priyadarshi, V. Kumar, N. T. Manikandanath, P. P. Kumar, B. Ravisankar // Materials Science and Technology. – 2016. – Vol. 32. – P. 1654–1665.

98. Oriňáková, R. Electrodeposition of composite Ni–B coatings in a stirred heterogeneous system / R. Oriňáková, K. Rošáková, A. Oriňák, M. Kupková, J. N. Audinot, H. N. Migeon, K. Koval' // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15. – P. 1159–1168.

99. Кукоз, Ф. И. Анализ фазовой разупорядоченности в электролитических покрытиях никель-бор / Ф. И. Кукоз, В. В. Иванов, И. В. Балакай, М. П. Христофорици // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2008. – №. 4. – С. 123–128.

100. Krishnaveni, K. Electrodeposited Ni-B alloy films: Preparation and structural aspects / K. Krishnaveni, T. S. N. Sankaranarayanan, S. K. Seshadri // Transactions-indian institute of metals. – 2003. – Vol. 56. – P. 341–346.

101. Hou, K. H. A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated / K. H. Hou, M. C. Jeng, M. D. Ger // Wear. – 2007. – Vol.262. – P.833–844.

102. Serek, A. Production of electrolytic nickel and nickel–phosphorous composite layers containing titanium / A. Serek, A. Budniok // Current Applied Physics. – 2002. – Vol. 2. – P. 193–199.

103. Kurowski, A. Initial stages of Ni-P electrodeposition: growth morphology and composition of deposits / A. Kurowski, J. W. Schultze, G. Staikov // *Electrochemistry communications*. – 2002. – Vol. 4. – P. 565–569.

104. Yuan, X. Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni-P electrodeposits / X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, X. Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – P. 294–300.

105. Lin, C. S. Electrodeposition of Nickel-Phosphorus alloy from sulfamate baths with improved current efficiency / C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, C. T. Chien, P. L. Lin, W. C. Chung // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153. – P. 387–392.

106. Lin, C. S. Structural evolution and internal stress of nickel-phosphorus electrodeposits / C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, W. C. Li // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – P. 370–375.

107. Tsuru, Y. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath / Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – Vol. 32. – P. 629–634.

108. Михутова В.А. Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего малоновую кислоту / В.А. Михутова, А. А. Спицина, Т. Е. Цупак // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2012. – Т. 26. – С. 116-120.

109. Седойкин, А. А. Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами / А. А. Седойкин, Т. Е. Цупак // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2007. – Т. 15. – С. 10–17.

110. Павлова В. И. Электроосаждение сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов / В. И. Павлова, А. Б. Дровосеков, Т. Е. Цупак // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 1997. – Т. 5. – С. 33–40.

111. Петрушова, О. Ю. Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор с добавкой аминоксусной кислоты /

О. Ю. Петрушова, Т. В. Пузакова, Т. Е. Цупак // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Vol. 27. – P. 44–51.

112. Burchardt, T. The effect of deposition temperature on the catalytic activity of Ni-P alloys toward the hydrogen reaction / T. Burchardt // International journal of hydrogen energy. – 2002. – Vol. 27. – P. 323–328.

113. Pillai, A. M. Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions / A. M. Pillai, A. Rajendra, A. K. Sharma // Journal of Coatings Technology and Research. – 2012. – Vol. 9. – P. 785–797.

114. Harris, T. M. The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys / T. M. Harris, Q. D. Dang // Journal of The Electrochemical Society. – 1993. – Vol. 140. – P. 81–83.

115. Chen, W. Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings / W. Chen, Y. He, W. Gao // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 2487–2492.

116. Ma, C. B. Electrodeposition of amorphous Ni-P coatings onto Nd-Fe-B permanent magnet substrates / C. B. Ma, F. H. Cao, Z. Zhang, J. Q. Zhang // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 253. – P. 2251–2256.

117. Sotskaya, N. V. Kinetics of Cathodic Reduction of Hypophosphite Anions in Aqueous Solutions / N. V. Sotskaya, O. V. Dolgikh // Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Vol. 41. – P. 1337–1340.

118. Chung, S. T. Effect of H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> concentration on the electrodeposition of nanocrystalline Ni-P deposited in an emulsified supercritical CO<sub>2</sub> bath / S. T. Chung, Y. C. Chuang, S. Y. Chiu, W. T. Tsai // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 58. – P. 571–577.

119. Lewis, D. B. Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorus alloy deposits / D. B. Lewis, G. W. Marshall // Surf. Coat. Technol. – 1996. – Vol. 78. – P. 150–156.

120. Apachitei, I. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings / I. Apachitei,

F. D. Tichelaar, J. Duszczyk, L. Katgerman // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 149. – P. 263–278.

121. Dhanapal, K. Effect of phosphorus on magnetic property of Ni-P alloy synthesized using pulsed electrodeposition / K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 166. – P. 153–159.

122. Crousier, J. Electrodeposition of NiP amorphous alloys. A multilayer structure / J. Crousier, Z. Hanane, J. P. Crousier, // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 248. – P. 51–56.

123. Zoikis-Karathanasis, A. Pulse electrodeposition of Ni-P matrix composite coatings reinforced by SiC particles / A. Zoikis-Karathanasis, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 494. – P. 396–403.

124. Bai, A. The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media / A. Bai, P. Y. Chuang, C. C. Hu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 82. – P. 93–100.

125. Lin, K. L. Microstructure evolution of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits on Cu in the presence of additives / K. L. Lin, Y. L. Chang, C. C. Huang, F. I. Li, J. C. Hsu // *Applied surface science*. – 2001. – Vol. 181. – P. 166–172.

126. Miyake, T. Electrodeposition of Cu/Ni-P multilayers by a single bath technique / T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, D. P. Amalnerkar, H. Minoura // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 397. – P. 83–89.

127. Parente, M. M. V. Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition / M. M. V. Parente, O. R. Mattos, S. L. Diaz, P. L. Neto, F. F. Miranda // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2001. – Vol. 31. – P. 677–683.

128. Lin, C. S. Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings / C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, C. H. Chang // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 3690–3697.

129. Медведев, А. М. Конструирование гибких и гибко-жестких печатных плат / А. М. Медведев, Г. В. Мылов // Компоненты и технологии. – 2008. – Т. 6. – С. 147–160.

130. Murugan, V. K. An investigation into different nickel and nickel-phosphorus stacked thin coatings for the corrosion protection of electrical contacts / V. K. Murugan, Z. Jia, G. J. Syaranamual, C. L. Gan, Y. Huang, Z. Chen // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 300. – P. 95–103.

131. Hu, C. C. Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits / C. C. Hu, A. Bai // Materials Chemistry and Physics. – 2002. – Vol. 77. – P. 215–225.

132. Diplas, S. Probing the electronic structure of Ni-X, (X= B, S, P) catalysts with XPS / S. Diplas, S. Jorgensen, J. Taftø, T. Tonnessen, T. Knutsen, J. Lehrmann, J. F. Watts // Surface and interface analysis. – 2006. – Vol. 38. – P. 238–242.

133. Burchardt, T. Microstructure and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP<sub>x</sub> alloys / T. Burchardt, V. Hansen, T. Valand // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 46. – P. 2761–2766.

134. Shervedani, R. K. Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes / R. K. Shervedani, A. Lasia // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144. – P. 511–519.

135. Krolkowski, A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys / A. Krolkowski, A. Wiecko // Electrochimica Acta. – 2002. – Vol. 47. – P. 2065–2069.

136. Liu, J. Controllable growth and magnetic characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni–P alloy nanotube and nanowire arrays inside AAO template / J. Liu, F. Wang, J. Zhai, J. Ji // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2010. – Vol. 642. – P. 103–108.

137. Bakonyi, I. Magnetic properties of electrodeposited, melt-quenched, and liquid Ni-P alloys / I. Bakonyi, A. Burgstaller, W. Socher, J. Voithländer,

E. Tóth-Kádár, A. Lovas, H. H. Liebermann // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 14961–14976.

138. Kirkwood, D. Evolution of Surface Roughness in Electrodeposited Co-Ni-P and Co-Ni Films / D. Kirkwood, V. C. Zoldan, A. A. Pasa, G. Zangari // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157. – P. 181–186.

139. Danilov, F. I. Structure and properties of Ni-Co alloys electrodeposited from methanesulfonate electrolytes / F. I. Danilov, V. N. Samofalov, I. V. Sknar, Yu. E. Sknar, A. S. Baskevich, I. G. Tkach // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2015. – Vol. 51. – P. 812–816.

140. Данилов, Ф. И. Кинетика электроосаждения никеля из метансульфонового электролит / Ф. И. Данилов, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – С. 1109–1116.

141. Данилов, Ф. И. Электроосаждение сплава Ni-Fe из метансульфонатных электролитов / Ф. И. Данилов, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50. – С. 326–326.

142. Данилов, Ф. И. Электроосаждение сплава свинец-олово из метансульфатного электролита в присутствии добавок органических ПАВ / Ф. И. Данилов, Е. А. Васильева, Т. Е. Бутырина, В. С. Проценко // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2010. – Т. 46. – С. 627–633

143. Gernon, M. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages / M. Gernon // *Green Chemistry*. – 1999. – Vol. 1. – P. 127–140.

144. Котик, Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов : справочник / Ф. И. Котик – М. : Машиностроение, 1978. – 192 с.

145. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под. ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского – М. : Химия, 1986. – 216 с.

146. Mikhailov, I. F. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition / I. F. Mikhailov, A. A. Baturin, A. I. Mikhailov, L. P. Fomina // *Functional Materials*. – 2016. – Vol. 23. – P. 5–14.

147. Богеншютц, А. Ф. Электролитическое покрытие сплавами. Методы анализа / А. Ф. Богеншютц, У. Георге. – М. : Metallurgiya, 1980. – 192 с.
148. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург – М. : Техносфера, 2006. – 216 с.
149. Шмелева, Н. М. Контролер работ по металлопокрытиям / Н. М. Шмелева – М. : Metallurgiya, 1966. – 175 с.
150. Bizani, E. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide / E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 136. – P. 85–94.
151. Балезин, С. А. Основы физической и коллоидной химии. Учебное пособие. / С.А. Балезин – М. : Просвещение, 1975. – 541 с.
152. Брановицька, С. В. Обчислювальна математика та програмування: Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведєв, Ю. Я. Фіалков – К. : Політехніка НТУУ «КПІ». – 2004. – 220 с.
153. Blake, D. M. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells / D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, W. A. Jacoby // *Separation and purification methods*. – 1999. – Vol. 28. – P. 1–50.
154. Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis / M. A. Henderson // *Surface Science Reports*. – 2011. – Vol. 66. – P. 185–297.
155. Danilov, F. I. Kinetics of Electrodeposition of Ni-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from methanesulfonate electrolytes / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52. – P. 494–499.

156. Sknar, Yu. E. Properties of Ni-TiO<sub>2</sub> composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // *Functional Materials*. – 2017. – Vol. 24. – P. 469–475.

157. Sknar, Yu. E. Photocatalytic activity of Ni-TiO<sub>2</sub> composites electrodeposited on a nickel matrix with developed surface / Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. A. Savchuk, A. A. Bezik, F. I. Danilov // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2017. – No. 6. – P. 50–56.

158. Скнар І. В. Вплив умов електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту на їх склад / І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, О. О. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 227.

159. Скнар Ю. Е. Влияние частиц диоксида титана на свойства электролитических композиционных покрытий, осажденных из метансульфонатного электролита / Ю. Е. Скнар, И. В. Скнар, А. А. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 228.

160. Савчук А. А. Состав и свойства электроосажденных композитов Ni-TiO<sub>2</sub>, полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, И. В. Скнар, Ю. Е. Скнар // Седьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 29 мая – 2 июня 2017 г.: сбор. докл. – Великий Новгород, 2017. – С. 250–251.

161. Hasannejad, H. Synthesis and properties of high corrosion resistant Ni-cerium oxide nano-composite coating / H. Hasannejad, T. Shahrabi, M. Jafarian, // *Materials and Corrosion*. – 2013. – Vol. 64. – P. 1104–1113.

162. Danilov, F. I. Electrodeposition of NickelBased Nanocomposite Coatings from Cerium(III)IonContaining Methanesulfonate Electrolytes / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, I. G. Tkach, I. V. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 51. – P. 294–298

163. Hassannejad, H. Electrodeposition of Ni/ceria composites: an in situ visible reflectance investigation / H. Hassannejad, C. Mele, T. Shahrabi, B. Bozzini // *Journal Solid State Electrochem.* – 2012. – Vol. 16. – P. 3429–3441

164. Krivtsov, I. A hydrothermal peroxo method for preparation of highly crystalline silica-titania photocatalysts / I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, J. R. Garcia, S. Ordóñez, L. Faba // *Journal of colloid and interface science.* – 2015. – Vol. 444. – P. 87–96.

165. Klissurski, D. Study of peroxide-modified titanium dioxide (anatase) / D. Klissurski, K. Hadjiivanov, M. Kantcheva, L. Gyurova // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* – 1990. – Vol. 86. – P. 385–388.

166. Schwarzenbach, G. Peroxo complexes of titanium / G. Schwarzenbach, J. Muehlebach, K. Mueller // *Inorganic Chemistry.* – 1970. – Vol. 9. – P. 2381–2390.

167. Hasannejad, H. Economical deposition of Ni high cerium oxide nanocomposite coatings / H. Hasannejad, T. Shahrabi // *Surface Engineering.* – 2012. – Vol. 28. – P. 418–423.

168. Никитин, Н. И. О буферных свойствах никелевых электролитов и гидратообразование в них / Н. И. Никитин // *Журнал прикладной химии.* – 1956. – Т. 29. – С. 583–588.

169. Безик, А. О. Властивості покриттів Ni/Ce, осаджених із метилсульфонатного електроліту / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Том IV. – Дніпро, 2017. – С. 41.

170. Савчук, О. О. Методика визначення іонів Ce(III) в метилсульфонатному електроліті / О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Том II. – Дніпро, 2017. – С. 32.

171. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність нанокмпозитів Ni-TiO<sub>2</sub>, одержаних на нікелевій матриці / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар // I

Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р.: тези доп. – Вінниця, 2018. – С. 210.

172. Скар, Ю. Є. Електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту, що містить водорозчинну сіль титану(IV) / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Савчук, А. О. Безик // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р.: тези доп. – Вінниця, 2018. – С. 214.

173. Безик, А. О. Каталітична активність композитів Ni/Se, одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю Се(III) / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2–4 травня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С. 45.

174. Савчук, О. О. Електроосадження нанокompозитів Ni-TiO<sub>2</sub>, одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю Тl(IV) / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. О. Безик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2–4 травня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С. 54.

175. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO<sub>2</sub> / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, Ф. Й. Данилов // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 4–7 червня 2018 р.: тези доп. – Львів, 2018.

176. Seo, M. H. Characteristics of Ni-P alloy electrodeposited from a sulfamate bath / M. H. Seo, J. S. Kim, W. S. Hwang, D. J. Kim, S. S. Hwang, B. S. Chun // Surface and Coatings Technology – 2004. – Vol. 176. – P. 135–140.

177. Walsh F. C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid / F. C. Walsh, C. P. de León // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 259 – P. 676–697.

178. Danilov, F. I. Electroplating of Ni-Fe alloys from methanesulfonate electrolytes / F. I. Danilov, I. V. Sknar, Yu. E. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 50. – P. 293–296.

179. Fenineche, N. Effect of pH and current density on the magnetic properties of electrodeposited Co-Ni-P alloys / N. Fenineche, A. M. Chaze, C. Coddet // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 88. – P. 264–268.

180. Долгих, О. В. Каталитическая активность никелевых сплавов в реакции выделения водорода / О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Ю. Г. Кравцова, О. В. Слепцова // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация* – 2007. – Vol. 1. – P. 33–38.

181. Dolgikh, O. V. The effect of composition of electrodeposited Ni-P alloys on the hydrogen evolution rate / O. V. Dolgikh, Y. G. Kravtsova, N. V. Sotskaya, // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 46. – P. 918–924.

182. Жигалова, А. А. Электроосаждение покрытий Ni-P из метансульфонатного электролита / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, Н. В. Амируллоева, И. В. Скар, В. И. Овчаренко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2015. – Т. 5. – С. 12–16.

183. Савчук, А. А. Структура и свойства электролитического сплава Ni-P, осажденного из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. С. Баскевич, Ф. И. Данилов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 5–6. – С. 15–19.

184. Sknar, Y. E. Characteristics of electrodeposition of Ni and Ni-P alloys from methanesulfonate electrolytes / Y. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 423. – С. 340–348.

185. Sknar, Yu. E. Electrolytic Codeposition of Nickel and Phosphorus from Methanesulfonate Electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54. – P. 125–130.

186. Жигалова, О. О. Ресурсозберігаючий спосіб отримання зносостійких гальванопокриттів сплавом нікель-фосфор із метилсульфонатного електроліту взамін хромування із токсичних розчинів сполук Cr(VI) / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скар, Н. В. Аміруллоєва, І. В. Скар // III-я Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи», 9–13 листопада 2015 р.: тези доп. – Одеса, 2015. – С. 185-187.

187. Жигалова, О. О. Кінетика сумісного електроосадження нікелю та фосфору в сплав Ni-P / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скар, І. В. Скар, Т. О. Могілей // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 137.

188. Скар, І. В. Вплив концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму на вміст фосфору в покритті Ni-P / І. В. Скар, Ю. Є. Скар, О. О. Жигалова // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 160.

189. Скар, Ю. Є. Властивості покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Жигалова // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29-30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 161.

190. Zhigalova, A. A. Hard and decorative Ni-P coatings electrodeposited from the metanesulfonate electrolyte / A. A. Zhigalova, Y. E. Sknar, I. V. Sknar // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph – Kiev: KNUTD, 2016. – Part. – 102–106.

191. Жигалова, А. А. Кинетика совместного электровосстановления ионов никеля и гипофосфит-ионов в метансульфонатном электролите / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // VI Международная научная

конференція «Химическая термодинамика и кинетика», 30 мая–3 июня 2016 г.: тезисы докл. – Тверь, 2016. – С. 97–98.

192. Жигалова, А. А. Фізико-хімічні властивості покриттів сплавом Ni-P, осаджених з метансульфонатного електроліта / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, І. В. Скар // XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11-13 травня 2016 р.: тезисы докл. – Харків, 2016. – С. 40.

193. Жигалова О. О. Синтез високофункціональних гальванопокриттів сплавом Ni-P / О. О. Жигалова, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. О. Безик // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Науково-практичні розробки молодих учених на сучасному етапі розвитку хімічних технологій», 12 травня 2016 р.: тези доп. – Херсон, 2016. – С. 23–25.

194. Савчук А. А. Влияние условий электроосаждения на физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, І. В. Скар, А. А. Безик // Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование», 24–25 ноября 2016 г.: тезисы докл. – Минск, 2016. – С. 100–102.

195. Безик А. А. Структура и свойства электролитических покрытий Ni-P полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Безик, Ю. Е. Скар, І. В. Скар, А. А. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 189.

196. Савчук А. А. Влияние pH метансульфонатного электролита на свойства гальванопокриттів сплавом Ni-P / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, І. В. Скар, А. А. Безик // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 223.

197. Savchuk O. O. Influence of electrolysis parameters on the properties of Ni-P alloys obtained from methanesulfonate electrolytes / O. O. Savchuk, Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. O. Bezik, A. O. Cheremysynova // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph – Kiev: KNUTD, 2017. – Part. – 104–108.

ДОДАТОК А  
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Sknar, Y. E. Characteristics of electrodeposition of Ni and Ni-P alloys from methanesulfonate electrolytes / Y. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 423(30). – С. 340–348.

2. Sknar, Yu. E. Properties of Ni-TiO<sub>2</sub> composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – P. 469–475.

3. Sknar, Yu. E. Photocatalytic activity of Ni-TiO<sub>2</sub> composites electrodeposited on a nickel matrix with developed surface / Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. A. Savchuk, A. A. Bezik, F. I. Danilov // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2017. – №. 6. – P. 50–56.

4. Sknar, Yu. E. Electrolytic Codeposition of Nickel and Phosphorus from Methanesulfonate Electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – P. 125–130.

5. Жигалова, А. А. Электроосаждение покрытий Ni-P из метансульфонатного электролита / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, Н. В. Амируллоева, И. В. Скар, В. И. Овчаренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 5. – С. 12–16.

6. Савчук, А. А. Структура и свойства электролитического сплава Ni-P, осажденного из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. С. Баскевич, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 5–6. – С. 15–19.

7. Zhigalova, O. O. Hard and decorative Ni-P coatings electrodeposited from the methanesulfonate electrolyte / O. O. Zhigalova, Y. E. Sknar, I. V. Sknar // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph – Kiev: KNUTD, 2016. – Part. – 102–106.

8. Savchuk, O. O. Influence of electrolysis parameters on the properties of Ni-P alloys obtained from methanesulfonate electrolytes / O. O. Savchuk, Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. O. Bezik, A. O. Cheremysynova // Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph – Kiev: KNUTD, 2017. – Part. – 104–108.

9. Жигалова, О. О. Ресурсозберігаючий спосіб отримання зносостійких гальванопокриттів сплавом нікель-фосфор із метилсульфонатного електроліту взамін хромування із токсичних розчинів сполук Cr(VI) / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скар, Н. В. Аміруллоєва, І. В. Скар // III-я Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи», 9–13 листопада 2015 р.: тези доп. – Одеса, 2015. – С. 185-187.

10. Жигалова, О. О. Кінетика сумісного електроосадження нікелю та фосфору в сплав Ni-P / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скар, І. В. Скар, Т. О. Могілей // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 137.

11. Скар, І. В. Вплив концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму на вміст фосфору в покритті Ni-P / І. В. Скар, Ю. Є. Скар, О. О. Жигалова // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 160.

12. Скар, Ю. Є. Властивості покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Жигалова // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 161.

13. Жигалова, А. А. Физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, осажденных из метансульфонатного электролита / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // XII Всеукраїнської конференції молодих вчених

та студентів з актуальних питань хімії, 11–13 травня 2016 р.: тези докл. – Харків, 2016. – С. 40.

14. Жигалова, О. О. Синтез високофункціональних гальванопокриттів сплавом Ni-P / О. О. Жигалова, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. О. Безик // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Науково-практичні розробки молодих учених на сучасному етапі розвитку хімічних технологій», 12 травня 2016 р.: тези доп. – Херсон, 2016. – С. 23–25.

15. Жигалова, А. А. Кинетика совместного электровосстановления ионов никеля и гипофосфит-ионов в метансульфонатном электролите / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 30 мая–3 июня 2016 г.: тезисы докл. – Тверь, 2016. – С. 97–98.

16. Савчук, А. А. Влияние условий электроосаждения на физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. А. Безик // Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование», 24–25 ноября 2016 г.: тезисы докл. – Минск, 2016. – С. 100–102.

17. Безик, А. А. Структура и свойства электролитических покрытий Ni-P полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Безик, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. А. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 189.

18. Савчук, А. А. Влияние pH метансульфонатного электролита на свойства гальванопокритий сплавом Ni-P / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. А. Безик // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 223.

19. Скар, І. В. Вплив умов електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту на їх склад / І. В. Скар, Ю. Є. Скар, О. О. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 227.

20. Скар, Ю. Е. Влияние частиц диоксида титана на свойства электролитических композиционных покрытий, осажденных из метансульфонатного электролита / Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. А. Савчук // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2017 р.: тези доп. – Вінниця, 2017. – С. 228.

21. Безик, А. О. Властивості покриттів Ni/Se, осаджених із метилсульфонатного електроліту / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Том IV. – Дніпро, 2017. – С. 41.

22. Савчук, О. О. Методика визначення іонів Se(III) в метилсульфонатному електроліті / О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Том II. – Дніпро, 2017. – С. 32.

23. Савчук, А. А. Состав и свойства электроосажденных композитов Ni-TiO<sub>2</sub>, полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Седьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 29 мая–2 июня 2017 г.: сбор. докл. – Великий Новгород, 2017. – С. 250–251.

24. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність нанокompозитів Ni-TiO<sub>2</sub>, одержаних на нікелевій матриці / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р.: тези доп. – Вінниця, 2018. – С. 210.

25. Скнар, Ю. Є. Електроосадження композитів Ni-TiO<sub>2</sub> із метилсульфонатного електроліту, що містить водорозчинну сіль титану(IV) / Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар, О. О. Савчук, А. О. Безик // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018 р.: тези доп. – Вінниця, 2018. – С. 214.

26. Безик, А. О. Каталітична активність композитів Ni/Se, одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю Се(III) / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2–4 травня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С. 45.

27. Савчук, О. О. Електроосадження нанокompозитів Ni-TiO<sub>2</sub>, одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю TI(IV) / О. О. Савчук, І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, А. О. Безик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2–4 травня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С. 54.

28. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO<sub>2</sub> / О. О. Савчук, І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, Ф. Й. Данилов // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 4–7 червня 2018 р.: тези доп. – Львів, 2018. – С. 54.

## ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ УДХТУ,

д-р хім. наук, професор

 О. В. Харченко

2018 р.

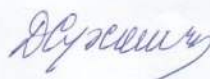


## Акт

впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ  
результатів дисертаційної роботи Савчук Олександри Олександрівни  
«Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних  
електролітів»

Цим актом засвідчується, що результати дисертаційної роботи Савчук Олександри Олександрівни за темою «Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів» використовуються при виконанні лабораторних робіт та практичних занять, які проводяться на кафедрі фізичної хімії ДВНЗ УДХТУ.

Декан факультету ТНР,  
канд. хім. наук, доцент



Д. А. Сухомлин

Зав. каф. фізичної хімії,  
д-р хім. наук, професор



О. Б. Веліченко