

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

САВЧУК ОЛЕКСАНДРА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.654.2

**ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ ІЗ
МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор
Данилов Фелікс Йосипович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
директор НДІ Гальванохімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кублановський Валерій Семенович
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
завідувач відділом електрохімічного
матеріалознавства та електрокаталізу

кандидат хімічних наук, доцент
Полонський Володимир Анатолійович
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться « 12 » жовтня 2018 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, аудиторія 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий « 7 » вересня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

Т. Є. Бутиріна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 фотокаталітичну 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-TiO₂, Ni-CeO₂ і Ni-P.

Електроосадження наноконполитів 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 наноконполитів на основі нікелю із метилсульфонатного електроліту; виявлення зв'язку між умовами одержання та складом композитів, структурою, фізико-хімічними та каталітичними властивостями наноконпозиційних 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-TiO₂;

– встановити основні закономірності електроосадження нанокompозитів Ni/TiO₂ та Ni/CeO₂ 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 електроосадженні нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатного електроліту.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності і механізм формування нанокompозитів 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 TiO₂ в електроліті); диференціальний фотоколориметричний (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 нанокompозитів (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 нанокompозитів 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 TiO₂ і досягнення їх рівноважних розмірів, близьких до 1 мкм;

– вперше встановлено кінетичні параметри фотодеструкції органічного барвника на поверхні композиту Ni-TiO₂ 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 прекуртори дисперсної фази, та запропоновано механізм формування нанокompatитів Ni/TiO₂ та Ni/CeO₂, 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 H₂PO₂⁻ – аніона та його диспропорціонування;

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

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені закономірності впливу параметрів електролізу метилсульфонатних електролітів на властивості нанокompatитів на основі нікелю можуть бути використані при синтезі фото- та електрокаталізаторів із заданими складом та функціональними характеристиками. Визначено умови одержання нанокompatитів Ni/TiO₂ із метилсульфонатного електроліту за присутності водорозчинної солі титан (IV), фотокаталітична активність яких переважає останню у покриттів Ni-TiO₂, осаджених із суспензійного електроліту. Запропоновано здійснювати електроосадження композитів Ni-TiO₂ та Ni/TiO₂ 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 – 1st (2nd) 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі здійснено критичний аналіз літератури за темою дисертаційної роботи. Обговорюються методи та механізми одержання композиційних покриттів на основі нікелю. Описано основні фізико-хімічні та каталітичні властивості даних покриттів.

У другому розділі описані методи експериментальних досліджень, охарактеризовані реактиви та вимірювальна апаратура.

Електроосадження покриттів на основі нікелю товщиною 25 мкм (Ni-TiO₂, Ni/CeO₂, Ni-P,) та 10 мкм (Ni/TiO₂) здійснювали в гальваностатичному режимі із заданими параметрами електролізу. Аналіз складу покриттів проводили рентгенофлуоресцентним методом з використанням рентгенівського енергодисперсійного спектрометра СЕФ-01-М-1 "СПРУТ".

Аналіз складу електролітів і покриттів проводили за допомогою комплексонометричного методу. Дисперсний аналіз суспензійних розчинів виконували методом седиментації в гравітаційному полі.

Електрохімічні дослідження здійснювали в термостатованій триелектродній скляній електрохімічній комірці за допомогою потенціостата ПІ-50-1, програматора ПР-8 та портативного USB-осцилографа ВМ8020.

Мікротвердість за Віккерсом вимірювали за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні $P=100$ г. Внутрішні напруження покриттів визначали методом гнучкого катода. Ступінь блиску визначали за відношенням до ступеня відбиття срібного дзеркала за допомогою блискоміра ФБ-2. Петлі гістерезису отримували за допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500. Фотокаталітичну активність композитів оцінювали за швидкістю деколоризації барвника з використанням лампи EXO TERRA Repti Glo10. Діапазон випромінення лампи становив 280–315 нм. Інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину визначали за оптичною густиною із використанням КФК-2-УХЛ 4.2.

Структуру гальванопокриттів вивчали методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Дослідження морфології поверхні покриттів здійснювали з використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) РЕМ-106І та Zeiss EVO 40XVP із енергодисперсійним аналізатором (EDX, Oxford INCA Energy 350).

Третій розділ присвячено визначенню закономірностей електроосадження композитів Ni-TiO_2 із суспензійного метилсульфонатного електроліту, що містив порошок TiO_2 марки Р 25 (Degussa), який є сумішшю анатазу і рутилу (80:20) із середнім діаметром частинок 30 нм; дослідженню структури, фізико-хімічних і фотокаталітичних властивостей композитів.

Експериментально встановлено характер впливу умов попередньої підготовки суспензійного одномолярного метилсульфонатного електроліту для електроосадження композитів Ni-TiO_2 на агрегативну стійкість дисперсної фази. Показано, що досягненню рівноважних розмірів частинок TiO_2 , радіус яких складає близько 1 мкм, сприяє збільшення часу витримування електроліту перед виконанням дисперсійного аналізу. Встановлено, що склад композитів змінюється з товщиною покриття і досягає постійних значень за товщини вище 6 мкм. Вміст TiO_2 в композитах зростає із підвищенням концентрації TiO_2 в суспензії і при зниженні густини струму (рис.1).

Інкорпорація титан діоксиду в покриття призводить до збільшення мікротвердості та внутрішніх напружень осадів, що пов'язано зі структурними змінами нікелевої матриці.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що композити, які містять титан діоксид, мають менший розмір кристалітів, ніж покриття із «чистого» нікелю. Невелике подрібнення зерен матриці композиту і наявність на їх поверхні дисперсної фази TiO_2 зафіксовано при дослідженні морфології поверхні покриттів із використанням растрового електронного мікроскопа.

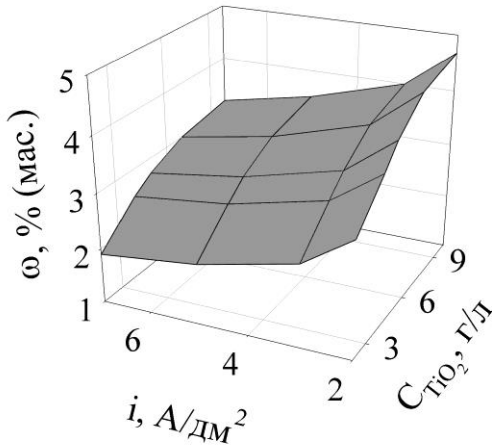


Рис. 1 – Залежність вмісту TiO_2 в композитах від концентрації дисперсної фази в електроліті та густини струму електроосадження

Фотокаталітична активність покриттів корелює із вмістом титан діоксиду в композитах (рис. 2). На підставі кінетичних залежностей фотодеструкції метилового оранжевого встановлено, що ця реакція має псевдоперший порядок.

Запропоновано новий спосіб підвищення фотокаталітичної активності композиту Ni-TiO_2 шляхом нанесення фотокаталізатора на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею. Ефект підвищення питомої поверхні матриці досягається шляхом електроосадження нікелю із суспензійного електроліту, що містить карбонільний порошок нікелю в якості дисперсної фази. Композиційні покриття Ni-TiO_2 , осаженні на матрицю із розвиненою поверхнею, мають вищу фотокаталітичну активність, ніж на гладенькій поверхні (рис. 3).

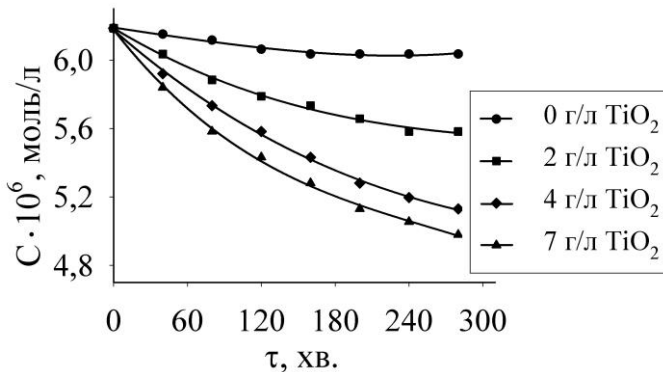


Рис. 2. – Зменшення концентрації барвника під дією ультрафіолетового опромінення за присутності композитів, що одержані за різної концентрації TiO_2 в електроліті

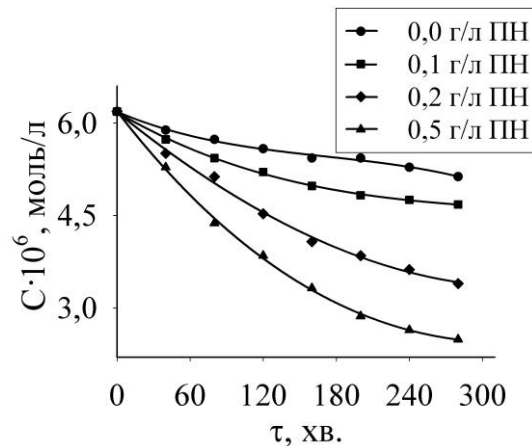


Рис. 3 – Зменшення концентрації барвника під дією ультрафіолету в залежності від концентрації карбонільного порошку нікелю (ПН) в електроліті; $C(\text{TiO}_2) = 7 \text{ г/л}$, $i = 2 \text{ A/dm}^2$

Морфологія поверхні покриття, осаженого на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею, значно відрізняється від морфології гладенького покриття, що не містить карбонільного порошку нікелю (рис. 4).

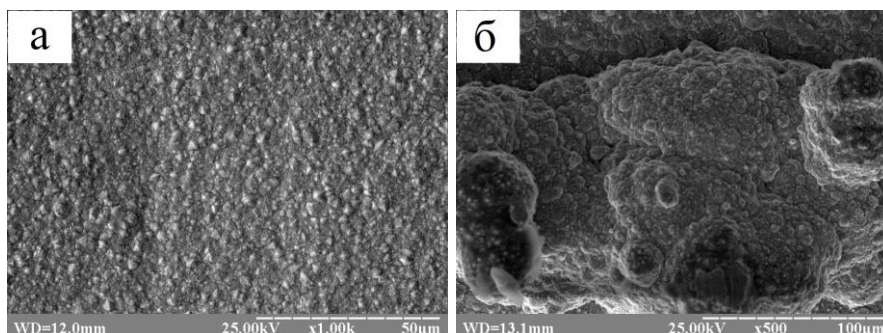


Рис. 4. – Морфологія поверхні композитів Ni-TiO₂, одержаних на гладенькому електроді (а) та матриці з розвинуеною поверхнею (б)

У четвертому розділі показана можливість електроосадження композитів із дисперсною фазою, яка утворюється в приелектродному шарі у вигляді нерозчинних гідролізованих сполук прекурсорів (гідроксидно-оксидних сполук титану або церію).

Основними умовами реалізації процесів одержання нанокompозитів 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^S до рН гідратоутворення прекурсорів;
- 3) можливість зміни хімічного стану прекурсорів внаслідок електрохімічного або хімічного перетворення, яке призводить до утворення нерозчинних гідроксидних сполук;
- 4) низька буферна ємність електролітів осадження.

З огляду на те, що рН гідратоутворення титану (IV) є надто низьким і становить $-0,36$, в електроліті електроосадження Ni/TiO₂ іони Ti (IV) було зв'язано в розчинний комплекс з гідроген пероксидом. В цьому випадку рН гідратоутворення склало $1,15$, що забезпечило стабільну роботу електроліту без утворення дисперсної фази в об'ємі електроліту з вихідним значення рН близьким до $-0,5$. Оскільки електроосадження покриттів Ni/TiO₂ супроводжується значним виділенням водню, то в приелектродному шарі знижується кислотність електроліту і значення рН^S досягають рН гідратоутворення титану (IV). Внаслідок цього відбувається утворення сполуки TiO₂ · xH₂O, що інкорпорується в нікелеву матрицю за наступною схемою:

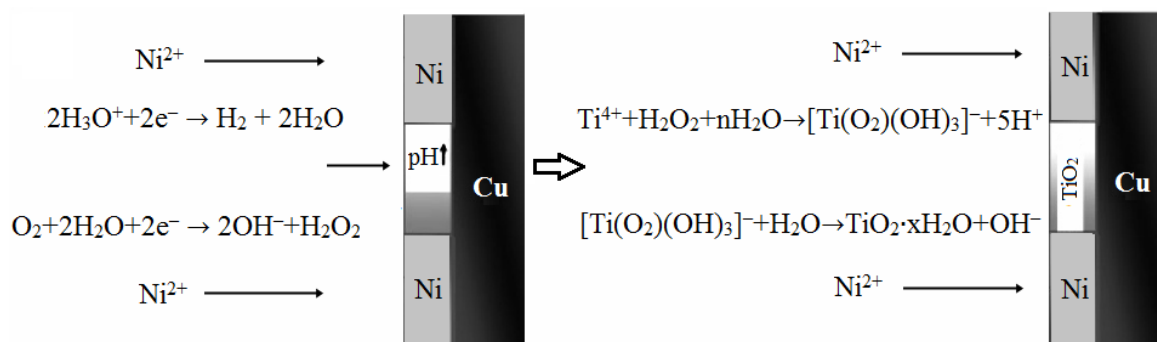


Рис. 5 – Схема співосадження нікелю та нерозчинних сполук титану

Аналіз покриттів Ni/TiO₂ товщиною 10 мкм продемонстрував наявність в них нікелю, титану та кисню (рис. 6). Нанокласти мають мікрокристалічну структуру з тенденцією до подрібнення зерен при зменшенні концентрації іонів Ni(II) та збільшенні густини струму осадження.

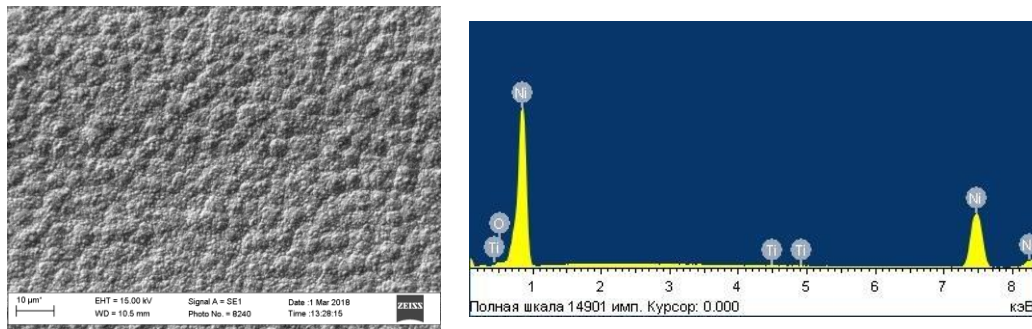


Рис. 6 – Морфологія та EDX спектри поверхні композитів, осаджених за наступних умов: 0,29 М Ni (II), 0,50 М Ti (IV); $i = 40 \text{ А/дм}^2$

Як видно з табл. 1, вміст TiO₂ в нанокластих Ni/TiO₂ корелює із величиною виходу за струмом водню, яка залежить від густини струму та концентрації іонів Ni (II) в електроліті.

Таблиця 1

Вміст дисперсної фази в композитах Ni/TiO₂

Концентрація Ni(II), М	Концентрація Ti(IV), М	Густина струму, А/дм ²	Вихід за струмом водню, %	Вміст TiO ₂ , % (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	0,289

Фотокаталітична активність композитів Ni/TiO₂ зростає при зменшенні концентрації іонів нікелю (II) в електроліті та густини струму електроосадження. Співставлення фотокаталітичної активності каталізаторів, які було одержано із суспензійного електроліту (Ni-TiO₂) та електроліту з розчинним прекурсором (Ni/TiO₂), показує, що останні проявляють вищу фотокаталітичну активність за однакового вмісту в осадах TiO₂ (рис. 7).

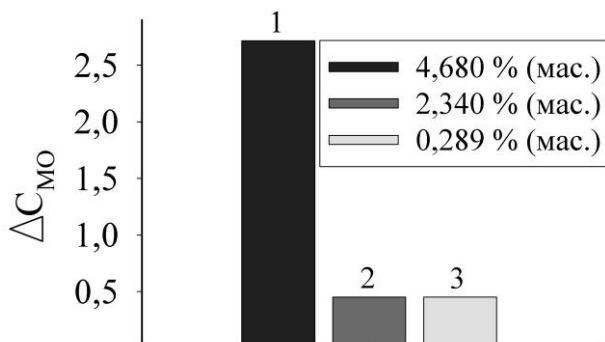


Рис. 7 – Фотокаталітична активність каталізаторів, одержаних із:
1, 2 – суспензійного електроліту, що містив порошок TiO₂; 3 – електроліту, що містив водорозчинну сіль титану (IV)

Показано, що так само, як і у випадку композитів, одержаних із суспензійного електроліту, фотокаталізатори Ni/TiO₂, одержані із істинного розчину на нікелевій матриці із розвиненою поверхнею, проявляють значно вищу фотокаталітичну активність за осади, одержані на гладенькій поверхні за інших однакових умов.

На основі вище зазначених принципів було реалізовано процес електроосадження нанокompозитів Ni/CeO₂ із метилсульфонатних електролітів, що містили в якості дисперсної фази водорозчинну сіль Ce (III) метилсульфонат. Вірогідна схема процесу електроосадження нікелю і гідроксидно-оксидних сполук церію представлена на рис. 8.

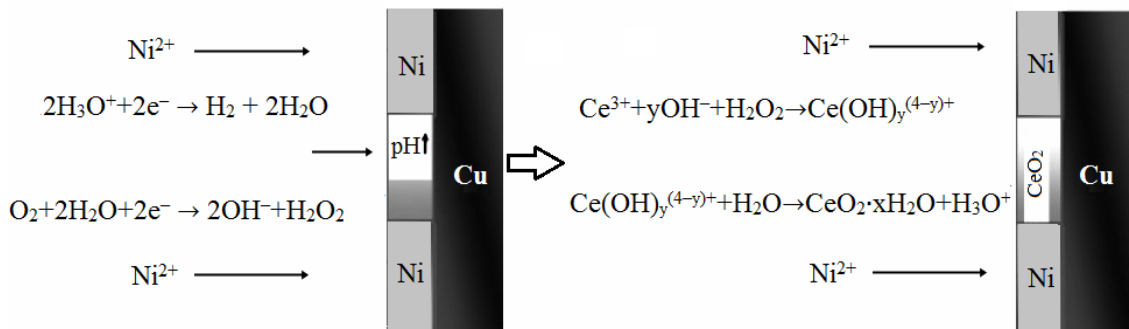


Рис. 8 – Схема співосадження нікелю та сполук церію

Відновлення іонів водню під час електроосадження покриттів із електролітів, які містять іони нікелю (II) та церію (III), призводить до збільшення концентрації гідроксильних іонів в приелектродному шарі і утворення важкорозчинної дисперсії гідроксидно-оксидних сполук церію, які співосаджуються з нікелем, утворюючи нанокompозиційні покриття Ni/CeO₂.

Аналізуючи СЕМ зображення та EDX спектри можна зробити висновок, що досліджувані покриття містять нікель, церій та оксиген (рис. 9).

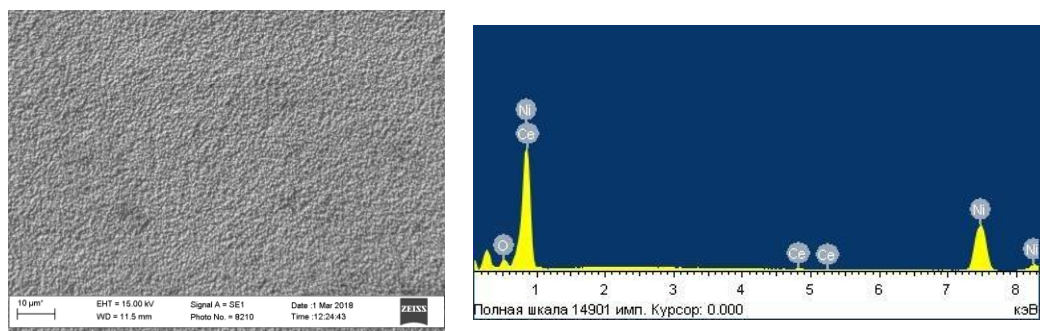


Рис. 9 – Морфологія та EDX спектри поверхні композиту Ni/CeO₂, отриманих при pH 2, густині струму 7 А/дм², C_{Ce(III)} = 0,05 М

Осади Ni/CeO₂ мають досить тонку структуру поверхні із зернами, які щільно прилягають одне до одного. Збільшення густини струму призводить до подібнення зерен металевої матриці.

Встановлено, що кількість церієвмісної дисперсної фази в покриттях Ni/CeO₂ зростає зі збільшенням концентрації церій (III) метилсульфонату в електроліті, рН та густини струму (рис. 10).

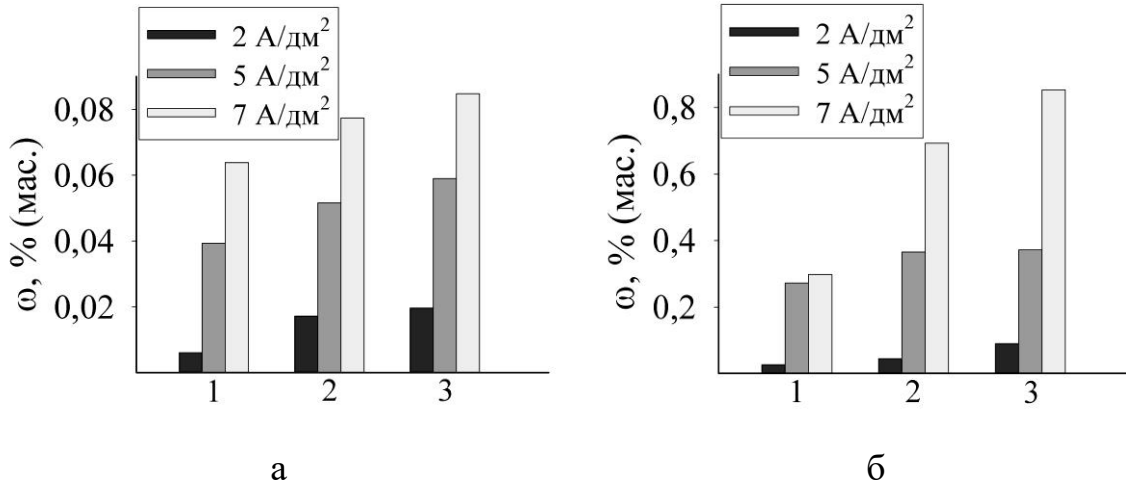


Рис. 10. – Залежність вмісту церій діоксиду в покриттях Ni/CeO₂ від концентрації церій метилсульфонату в електроліті, М: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,05; та густини струму, а – рН 1 та б – рН 2

Композити Ni/CeO₂ характеризуються більшими значеннями ступеня блиску, внутрішніх напружень та мікротвердості порівняно з покриттям із «чистого» нікелю. Перенапруження виділення водню на осадах Ni/CeO₂ зменшується при збільшенні вмісту дисперсної фази в покриттях, зміна якого симбатна концентрації іонів Се (III) метилсульфонату в електроліті. Тобто покриття проявляють очевидні електрокаталітичні властивості по відношенню до електровідновлення водню.

П'ятий розділ присвячено виявленню основних закономірностей співсаджень нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту, дослідженню структури, фізико-хімічних та електрокаталітичних властивостей покриттів Ni-P.

Показано, що збільшення концентрації H₂PO₂⁻ та рН метилсульфонатного електроліту призводять до підвищення вмісту фосфору в покриттях. Натомість збільшення густини струму призводить до зворотного ефекту. Встановлені закономірності є аналогічними і у випадку сульфатного електроліту.

Передбачається, що фосфор утворюється в результаті електрохімічного відновлення гіпофосфіт-аніонів і реакції диспропорціонування на каталітично-активній поверхні нікелевого катода. Електрохімічний процес утворення фосфору може відбуватись за двома маршрутами: I – електровідновлення гіпофосфіт-аніону до фосфору; II – електровідновлення гіпофосфіт-аніону через проміжну стадію утворення фосфіну та подальшої взаємодії фосфіну з іонами нікелю.



Використовуючи значення граничного струму та закон Фарадея оцінено гранично можливу кількість фосфору, що утворюється при електроосадженні покриття Ni-P за час електролізу за маршрутами I і II, відповідно:

$$\omega_I = \frac{i_p q_I}{(i - i_p) q_{Ni} + i_p q_I}; \quad (2)$$

$$\omega_{II} = \frac{i_p q_{II}}{(i - i_p) q_{Ni} + i_p q_{II}}, \quad (3)$$

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

Аналіз даних, наданих на рис. 10, свідчить, що при електроосадженні покриттів Ni-P електровідновлення $H_2PO_2^-$ протікає переважно за першим маршрутом. Крім того, навіть у разі електровідновлення гіпофосфіт-аніонів за найбільш ефективним маршрутом, розрахункове значення виявляється істотно нижче експериментального. Це означає, що певна кількість фосфору потрапляє в нікелеву матрицю в результаті протікання реакції диспропорціонування.

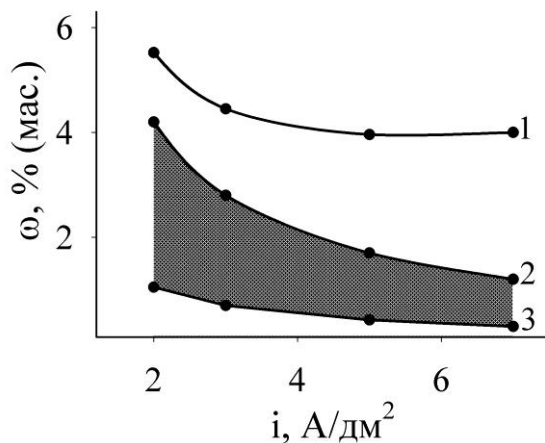


Рис. 10. – Залежності вмісту фосфору в покриттях Ni-P від густини струму для метилсульфонатного електроліту з концентрацією гіпофосфіт-аніона 0,12 моль/л, отримані експериментально (крива 1) і обчислені для I (крива 2) і II (крива 3) маршрутів електровідновлення гіпофосфіт-аніонів

Рентгеноструктурні дослідження покриття 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. Фаза Ni_2P виявлена в покритті з вмістом фосфору 14,03 % (мас.).

Наявність фосфору в покриттях призводить до зміни фізико-хімічних властивостей осадів. Встановлено, 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. Значення мікротвердості та внутрішніх напружень покриттів Ni-P

зростають при збільшенні концентрації натрію гіпофосфіту в електроліті. Вплив рН електроліту осадження на зазначені характеристики одержуваних покриттів незначний. Встановлено, що покриття Ni-P, осаджені із метилсульфонатного електроліту, проявляють більш виражену каталітичну дію відносно реакції виділення водню, ніж осади, одержані із сульфатного електроліту за однакових умов. Виявлено, що з ростом вмісту фосфору в покриттях, значення магнітного насичення зменшуються в десять разів, а осад стає парамагнітним. Менші значення коерцитивної сили в осадах Ni-P порівняно з нікелем можна пояснити утворенням аморфної структури.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи була вирішена науково-практична задача 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 покриттів та одержані наступні результати:

1. Запропоновано класифікацію електрохімічних композиційних покриттів за механізмом їх формування, відповідно до якої визначені основні закономірності електроосадження нанокompозитів 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 TiO_2 в нікелевій матриці призводить до підвищення внутрішніх напружень, мікротвердості і фотокаталітичної активності покриттів. Показано, що фотокаталітична активність композитів Ni- TiO_2 безпосередньо пов'язано зі ступенем заповнення їх поверхні частинками 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 нанокompозитів Ni/ TiO_2 та Ni/ CeO_2 із метилсульфонатних електролітів, що містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази.

4. Встановлено, що фотокаталітична активність нанокompозитів Ni/ TiO_2 при вмісті дисперсної фази 0,289 % (мас.) подібна до фотокаталітичної активності композитів Ni- TiO_2 , що одержані із суспензійного електроліту і містять 2,340 % (мас.) титан діоксиду. Запропоновано спосіб збільшення питомої кількості 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 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, здійснення вольтамперометричних досліджень, дослідження фізико-хімічних властивостей, обробка експериментальних даних. Підготовка статті відбувалась за активної участі здобувача.

2. Sknar, Yu. E. Properties of Ni-TiO₂ 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Ni-TiO₂, встановлення гранулометричного складу дисперсії TiO₂ та вмісту дисперсної фази в композитах, визначення фізико-хімічних і фотокаталітичних властивостей, обробка експериментальних даних. Підготовка статті відбувалась за активної участі здобувача.

3. Sknar, Yu. E. Photocatalytic activity of Ni-TiO₂ 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Ni-TiO₂, здійснення вольтамперометричних досліджень, визначення фотокаталітичних властивостей, обробка експериментальних даних. Підготовка статті відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, встановлення складу покриттів, здійснення вольтамперометричних досліджень, обробка експериментальних даних. Підготовка статті відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, обробка експериментальних даних. Підготовка статті відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, виконання обробки експериментальних даних, підготовка статті відбувалась за активної участі здобувача.

7. **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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, обговорення експериментальних даних і написання тексту розділу монографії доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, виконання обробки експериментальних даних, підготовка тексту розділу монографії.

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. Аміруллоева, 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, обробка експериментальних даних, підготовка тексту тез доповіді.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, проведення вольтамперометричних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка тексту тез доповіді.

11. Скнар, І. В. Вплив концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму на вміст фосфору в покритті Ni-P / І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, **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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

12. Скнар, Ю. Є. Властивості покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту / Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар, **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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, підготовка тез доповіді.

14. **Жигалова, О. О.** Синтез високофункціональних гальванопокриттів сплавом Ni-P / **О. О. Жигалова**, І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар, 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, дослідження фізико-хімічних властивостей, підготовка тез доповіді.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, здійснення вольтамперометричних досліджень, підготовка тез доповіді.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, встановлення фізико-хімічних властивостей, підготовка тез доповіді.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, встановлення фізико-хімічних властивостей, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-P, встановлення впливу pH електроліту на фізико-хімічні властивості, підготовка тез доповіді.

19. Скнар, І. В. Вплив умов електроосадження композитів Ni-TiO₂ 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Ni-TiO₂, встановлення вмісту дисперсної фази в композитах, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Ni-TiO₂, встановлення фізико-хімічних властивостей композитів, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni/Ce, встановлення фізико-хімічних властивостей покриттів Ni/Ce, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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

Особистий внесок здобувача: реалізація методики визначення іонів Се(III) в електроліті, підготовка тез доповіді.

23. **Савчук, А. А.** Состав и свойства электроосажденных композитов Ni-TiO₂, 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композитів Ni-TiO₂, встановлення фізико-хімічних властивостей композитів, підготовка тез доповіді.

24. **Савчук, О. О.** Фотокаталітична активність нанокompозитів Ni-TiO₂, одержаних на нікелевій матриці / **О. О. Савчук**, І. В. Скнар, Ю. Є. Скнар // 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композитів Ni-TiO₂, встановлення фотокаталітичних властивостей композитів, підготовка тез доповіді.

25. Скнар, Ю. Є. Електроосадження композитів Ni-TiO₂ 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.

Особистий внесок здобувача: обговорення методики отримання композитів та електроосадження покриттів Ni-TiO₂, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni/Se, проведення вольтамперометричних досліджень, підготовка тез доповіді відбувалась за активної участі здобувача.

27. **Савчук, О. О.** Електроосадження нанокompозитів Ni-TiO₂, 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-TiO₂, встановлення фотокаталітичних властивостей, підготовка тез доповіді.

28. **Савчук, О. О.** Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO₂ / **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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів Ni-TiO₂, встановлення фотокаталітичних властивостей, підготовка тез доповіді.

АНОТАЦІЯ

Савчук О. О. Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія (102 – Хімія). Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2018.

В дисертаційній роботі виявлені основні закономірності електроосадження нанокompозитів на основі нікелю із суспензійний та істинних метилсульфонатних електролітів. Встановлено вплив умов електролізу на структуру, фізико-хімічні, фото- та електродокаталітичні властивості нанокompозиційних покриттів.

Сформульовані основні умови формування нанокompозитів із істинних електролітів, в яких нерозчинні гідролізовані сполуки прекурсорів утворюються в приелектродному шарі при збільшенні рН останнього безпосередньо під час електролізу. Виявлено основні закономірності співосадження нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту. Показано вплив неметалевої фази в нікелевій матриці на внутрішні напруження, мікротвердість, фото- (Ni-TiO₂, Ni/TiO₂) та електродокаталітичну (Ni/CeO₂, Ni-P) активність, магнітні властивості (Ni-P) нанокompозитів. Запропоновано новий спосіб підвищення фотокаталітичної активності покриттів нікелю з титан діоксидом шляхом його осадження на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею.

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

АННОТАЦИЯ

Савчук А. А. Электросинтез нанокompозитов на основе никеля с метилсульфонатных электролитов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (102 – Химия). Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, 2018.

В диссертационной работе выявлены основные закономерности электроосаждения нанокompозитов на основе никеля из суспензионных и истинных метансульфонатных электролитов. Установлено влияние условий электролиза на структуру, физико-химические фото- и электродокаталитические свойства нанокompозиционных покрытий.

Сформулированы основные условия формирования нанокompозитов из истинных электролитов, в которых нерастворимые гидролизованные соединения прекурсоров образуются в приэлектродном слое при увеличении рН последнего непосредственно при электролизе. Выявлены основные закономерности соосаждения никеля и фосфора из метансульфонатного электролита. Показано влияние неметаллической фазы в никелевой матрице на внутренние напряжения, микротвердость, фото- (Ni-TiO₂, Ni/TiO₂) и электрокаталитическую (Ni/CeO₂, Ni-P) активность, магнитные свойства (Ni-P) нанокompозитов. Предложен новый способ повышения фотокаталитической активности композита никеля с титан диоксидом путем его осаждения на предварительно сформированную никелевую матрицу с развитой поверхностью.

Ключевые слова: электроосаждение, метансульфонатный электролит, порошок титан диоксида, водорастворимые прекурсоры, натрий гипофосфит, физико-химические свойства, каталитическая активность

SUMMARY

Savchuk O.O. Electrosynthesis of nickel-based nanocomposites from methanesulfonate electrolytes. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidat of Chemical Science, speciality 02.00.05 – electrochemistry (102 – Chemistry). State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2018.

The thesis defines the basic characteristics of electrodepositing of nickel-based nanocomposites from methanesulfonate electrolyte and investigates the structure, physical-chemical and catalytic properties of the coatings.

It has been shown that the titanium dioxide content of composites increases with increasing the concentration of TiO₂ in the suspension and with decreasing the current density. The introduction of the dispersed phase into a nickel matrix leads to an increase in internal stresses, the microhardness of deposits and photocatalytic activity. A new technique is proposed to increase the photocatalytic activity of Ni-TiO₂ composite by depositing it on a preformed nickel matrix with an extended surface.

A technique for electrodepositing composites with a dispersed phase formed in the near-electrode layer in the form of insoluble hydrolyzed compounds of water-soluble precursors was applied.

It has been established that the TiO₂ content of Ni/TiO₂ nanocomposites obtained from the true solution depends on the current density and Ni(II) concentration in the electrolyte. A comparison of the photocatalytic activity of catalysts obtained from a suspension electrolyte (Ni-TiO₂) and those obtained from an electrolyte containing a soluble precursor (Ni/TiO₂) shows that the latter exhibit higher photocatalytic activity for the same TiO₂ content of the deposits. It has been shown that Ni/TiO₂ catalysts obtained on an extended surface nickel matrix exhibit considerably higher photocatalytic activity than the similar deposits obtained on a smooth surface. It has been found that the amount of cerium-containing dispersed phase in Ni/CeO₂ coatings increases with increasing the concentration of Ce(III) in

the electrolyte, pH and current density. These composites exhibit a higher level of gloss, increased internal stresses, microhardness and electro-catalytic activity compared to the «pure» nickel coating.

The basic characteristics of the nickel and phosphorus co-deposition from methanesulfonate electrolyte have been revealed. It is assumed that phosphorus is formed due to electrochemical reduction of hypophosphite anions and disproportionation reaction.

It has been found that an increase in the concentration of hypophosphite anions in the electrolyte and higher pH values lead to an increase in the phosphorus content of the coatings. An increased current density results in a reverse effect.

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, microhardness, internal stresses and electrocatalytic activity of the coatings. It has been revealed that with increasing the phosphorus content of coatings, the magnetic saturation decreases, and the deposits become paramagnetic.

Key words: electrodeposition, methanesulfonate electrolyte, titanium dioxide powder, water-soluble precursors, sodium hypophosphite, physicochemical properties, catalytic activity