

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
“Український державний хіміко-технологічний університет”

СКНАР ЮРІЙ ЄВГЕНОВИЧ

УДК 544.65:621.357

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ РОДИНИ ФЕРУМУ, СПЛАВІВ ТА
КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО
ЕЛЕКТРОЛІТУ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: 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
Варгалюк Віктор Федорович
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара, професор кафедри
фізичної та неорганічної хімії

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Берсірова Оксана Леонідівна
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
провідний науковий співробітник

доктор технічних наук, професор
Кунтий Орест Іванович
Національний університет “Львівська
Політехніка”, інститут хімії та хімічних технологій,
професор кафедри хімії і технології
неорганічних речовин

Захист дисертації відбудеться “ 15 ” березня 2019 р. о 11⁰⁰ 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 “ 29 ” січня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Т. Є. Бутиріна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електролітичні покриття на основі металів родини феруму займають провідне місце в сучасній гальванотехніці. Надзвичайно широкий спектр застосування цих покриттів охоплює такі галузі виробництва як машинобудування, автомобілебудування, приладобудування, аерокосмічний комплекс і т. д. Неослабний інтерес до таких покриттів обумовлений унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей металів родини феруму, які характеризуються високими мікротвердістю, термостійкістю, відбивною здатністю, корозійною стійкістю, декоративними, каталітичними і магнітними властивостями. Можливість достатньо просто одержувати електролітичні сплави і композити на основі металів родини феруму суттєво розширює горизонти використання таких покриттів. Останні характеризуються підвищеними фізико-хімічними та механічними властивостями, а подекуди набувають нових важливих функціональних властивостей. Варіювання співвідношення компонентів сплавів дозволяє кардинально змінювати магнітні властивості покриттів, їх корозійну стійкість та каталітичну активність. Допування металевої матриці оксидами полівалентних металів призводить до формування фотокаталітичних та електрокаталітичних покриттів. Такі матеріали є вкрай необхідними для створення сучасних електронних приладів, а також пристроїв, що використовуються у природоохоронних технологіях.

З простих електролітів, використовуваних для осадження металів родини феруму, традиційними є електроліт Уоттса, хлоридний і сульфаматний електроліти. Проте, сучасна електрохімічна наука збагатилась новим типом електролітів на основі метансульфонової кислоти. Метилсульфонатні розчини є надзвичайно привабливими в сенсі використання їх при гальванообробці поверхонь конструкційних матеріалів. У водних електролітах метилсульфонат-аніон електрохімічно неактивний і хімічно стійкий. Солі метансульфонової кислоти мають високу розчинність у воді, а метилсульфонат-аніон відноситься до екологічно безпечних сполук. Отже, метилсульфонатні електроліти є перспективним та мало дослідженим середовищем для гальванообробки металевих поверхонь. З огляду на стратегічну важливість електролітичних покриттів металами родини феруму, сплавами та композитами на їх основі у сучасній промисловості очевидною видається беззаперечна актуальність дослідження таких систем.

Оскільки електроосадження покриттів із заданими властивостями потребує дотримання необхідних умов та параметрів проведення електролізу, виникає необхідність у встановленні відповідних залежностей складу, структури та властивостей одержуваних осадів. Цілеспрямоване формування електролітичних осадів із заданими властивостями вимагає всебічного вивчення закономірностей їх електроосадження і вирішення наукової проблеми з встановлення узагальнюючих принципів формування покриттів на основі металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів та визначення основних факторів впливу на їх склад і структуру.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є логічним продовженням багаторічної наукової роботи дніпровської електрохімічної школи, коло інтересів якої охоплює розробку теорії електрохімічних процесів при електроосажденні металів з урахуванням структури та складу приелектродного шару.

Робота виконана в НДІ Гальванохімії ДВНЗ “УДХТУ” та на кафедрі фізичної хімії в рамках завдань держбюджетних науково-дослідних робіт: “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР”, номер держреєстрації 0109U001259 (2009–2011 рр.); “Закономірності електроосадження сплавів і композитів на основі перехідних металів із електролітів з органічними компонентами”, номер держреєстрації 0112U002061 (2012–2014 рр.); “Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання”, номер держреєстрації 0115U003161 (2015–2017 рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів”, номер держреєстрації 0116U001490 (2016–2018 рр.).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є встановлення загальних закономірностей електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту, впливу складу електроліту та параметрів електролізу на їх склад, структуру, фізико-хімічні властивості та розробка узагальнюючих принципів цілеспрямованої дії на основні фактори електроосадження таких покриттів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- встановити основні кінетичні закономірності електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів та виявити механізм цього процесу;
- встановити загальні закономірності сумісного електровідновлення іонів металів родини феруму в сплав із метилсульфонатного електроліту та запропонувати механізм електроосадження таких сплавів;
- встановити основні закономірності електроосадження композиційних покриттів на основі металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів та визначити механізм інкорпорації дисперсної фази в металеву матрицю в залежності від способу формування композитів;
- виявити характер впливу умов електролізу та органічних сульфурвмісних поверхнево-активних речовин на структуру та фізико-хімічні властивості металів родини феруму та сплавів на їх основі, електроосаджених із метилсульфонатних електролітів;
- встановити вплив параметрів електролізу та природи дисперсної фази на структуру та фізико-хімічні властивості композитів на основі металів родини феруму, одержаних із метилсульфонатних електролітів.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси, що перебігають на електродах за участі іонів металів родини феруму.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту, склад, структура та фізико-хімічні властивості одержуваних покриттів.

Методи дослідження – стаціонарна вольтамперометрія, хроноамперометрія, гравіметрія, волюмометрія (для експериментального дослідження кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, рентгенофлуоресцентний аналіз, спектрофотометрія в УФ і видимій ділянках (аналіз складу покриттів і розчинів); сканувальна електронна мікроскопія (SEM), рентгенівська дифракція, рентгенівський мікроаналіз, вимірювання мікротвердості, внутрішніх напружень та фотокаталітичної активності (дослідження морфології, структури, хімічного складу та властивостей покриттів), статистичний метод (обчислення і статистична обробка результатів).

Наукова новизна одержаних результатів.

В роботі вперше:

– виявлені кінетичні закономірності електровідновлення іонів металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів; на підставі порівняльного аналізу особливостей кінетики виділення металів родини феруму із метилсульфонатного, сульфатного і перхлоратного електролітів встановлено, що їх ключовими характеристиками, які визначають вплив на кінетику процесу, є буферні властивості і стійкість відповідних ацидокомплексів;

– на основі експериментальних даних кінетики електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів на твердому та ртутному електродах з'ясовано, що електроактивними частинками в області низьких потенціалів, переважно, є гідроксокомплекси металів, а в області високих потенціалів – аквакомплекси металів; запропоновано механізм електровідновлення іонів металів родини феруму, який передбачає, що в області низьких перенапружень превалюючим є розряд гідроксокомплексів на активних центрах, утворюваних внаслідок електрохімічної адсорбції гідроксокомплексів; в області високих значень перенапружень, в основному, відбувається електровідновлення аквакомплексів металів;

– виявлено загальні закономірності співосадження металів родини феруму, які знаходять адекватне пояснення за умови, що електроактивними частинками в цьому процесі є гідроксокомплекси відповідних металів; в основу механізму сумісного електроосадження металів родини феруму покладено концепцію про рівнодоступність активних центрів, що утворюються при електрохімічній адсорбції їх гідроксокомплексів на поверхні електрода, для перебігу електровідновлення на них гідроксокомплексів обох компонентів сплаву;

– запропоновано механізм формування композиційного покриття із суспензійних електролітів, який враховує різну швидкість електроосадження металевої матриці на вільній і на умовно зайнятій частинками поверхні електрода; розроблена математична модель утворення композиційного покриття, яка адекватно описує експериментальні дані формування покриттів Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂ із суспензійних метилсульфонатних електролітів;

– визначено реакційну схему утворення фосфору при електроосадженні сплаву Ni-P із метилсульфонатного електроліту; встановлено, що підвищення рН приелектродного шару внаслідок перебігу реакцій утворення фосфору призводить до збільшення концентрації електроактивних гідросокомплексів нікелю і зниження перенапруження виділення нікелю в сплав порівняно із чистим металом;

– запропоновано спосіб одержання нанокompозитів із істинних метилсульфонатних електролітів, що містять іони полівалентних металів, в якому утворення оксидно-гідроксидної дисперсної фази наномасштабного розміру відбувається безпосередньо під час електролізу при підвищенні рН приелектродного шару внаслідок перебігу реакції виділення водню; низькі буферні властивості метилсульфонатного електроліту разом з високою розчинністю метилсульфонатних солей металів дозволяють використовувати достатньо концентровані по іонам полівалентних металів електроліти з низькими значеннями рН, що необхідно для осадження нанокompозитів Ni/Ce та Ni/TiO₂;

– встановлено, що кристалічна решітка осадів, нанесених із метилсульфонатного електроліту, характеризується значною кількістю дефектів через впровадження в покриття надмірної кількості гідроксидних домішок, що обумовлює підвищені значення мікротвердості, коерцитивної сили та ступеня блиску металів родини феруму і їх бінарних сплавів;

– запропоновано принцип керування фізико-хімічними властивостями покриттів, який полягає в тому, що в метилсульфонатний електроліт вводяться такі сульфурвмісні органічні сполуки, які забезпечують вбудовування сульфуру в кристалічну решітку металу, або сприяють компенсуванню внутрішніх напружень розтягнення внутрішніми напруженнями стискання внаслідок інкорпорації вуглеводневих продуктів розкладання добавки в міжкристалічний простір осадів;

– запропоновано спосіб підвищення фотокаталітичної активності композитів нікелю з титан діоксидом шляхом осадження останніх на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею; така матриця формується при електроосадженні із суспензійного метилсульфонатного електроліту, в якості дисперсної фази в якому використано карбонільний нікелевий порошок.

Практичне значення одержаних результатів полягає у створенні наукових основ нових технологій електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів, що містять сульфурвмісні органічні добавки, які забезпечують нанесення осадів з низькими внутрішніми напруженнями значної товщини в широкому діапазоні густин струму електроосадження. Запропоновано метилсульфонатний електроліт нікелювання, який забезпечує осадження покриттів нікелем з внутрішніми напруженнями 2–3 МПа, мікротвердістю 330–390 кг/мм² та ступенем блиску близько 50 %. Використання розробленого метилсульфонатного електроліту кобальтування дозволяє одержувати покриття кобальтом з внутрішніми напруженнями 20–25 МПа та мікротвердістю 290–320 кг/мм². Запропоновані нові електроліти для електроосадження сплавів на основі металів родини феруму з

прогнозованими складом і фізико-хімічними властивостями. Електроосадження сплаву Ni-Co із розробленого метилсульфонатного електроліту дозволяє одержувати покриття з вмістом кобальту 42–44 % мас., які характеризуються підвищеними мікротвердістю (близько 400 кг/мм²) та коерцитивною силою (близько 30 Е). Використання метилсульфонатного електроліту для нанесення покриттів сплавом Ni-Fe із вмістом феруму близько 20 % мас. забезпечує одержання осадів з внутрішніми напруженнями 2–8 МПа та мікротвердістю 470–500 кг/мм². Створені наукові основи нових технологій електроосадження композиційних покриттів прогнозованого кількісного та дисперсного складу із суспензійного і істинного метилсульфонатних електролітів. Запропоновані істинні метилсульфонатні електроліти, що містять іони церію(III) або титану(IV), які забезпечують формування нанокompозитів з електрокаталітичними чи фотокаталітичними властивостями, відповідно. Електроосадження покриттів Ni-TiO₂ на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею дозволяє збільшити їх фотокаталітичну активність в десять разів.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена чотирма патентами України на винахід.

Особистий внесок здобувача. Формулювання наукового напрямку, обґрунтування ідеї, постановка мети і завдань, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація результатів і їх узагальнення є особистим внеском здобувача.

Автором проведено критичний аналіз літературних даних за темою роботи, виконано планування експерименту, аналіз та узагальнення одержаних результатів. Експериментальні дані були одержані разом зі співавторами публікацій: к.х.н., доц. Скар І. В., Ткач І. Г., Савчук О. О., к.х.н., доц. Аміруллоєвою Н. В. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та положення, що є результатом особистої роботи здобувача.

Автор глибоко вдячний науковому консультантові, заслуженому діячу науки і техніки України, д.х.н., проф. Данилову Ф. Й., який приймав активну участь у плануванні цієї роботи та обговоренні одержаних результатів, к.ф.-м.н. Баскевичу А. С. (ДВНЗ “УДХТУ”) за проведення рентгенофазового аналізу та дослідження структури покриттів методом рентгенівської дифракції, д.ф.-м.н. Самофалову В. Н. (НТУ “ХП”) за вимірювання магнітних характеристик покриттів, к.т.н. Корнію С. А. (Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України) та к.т.н. доц. Овчаренко В. І. (ДВНЗ “УДХТУ”) за одержання зображення СЕМ.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на більш ніж 50 міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференціях, серед яких: VI та VII Український з'їзд з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011; Харків, 2015); Міжнародні конференції-виставки “Корозія-10”, “Корозія-12”, “Корозія-14”, “Корозія-16” (Львів, 2010, 2012, 2014, 2016); VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу” (Львів, 2018); XII Warszawskie Seminarium Doktorantow Chemikow (Poland, Warszawa, 2015); I, V Міжнародні конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2008,

2014); Всеукраїнська науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії і хімічної технології” (Київ, 2014); Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ-2008) (Харків, 2008); V, VI, VII Міжнародні науково-технічні конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2011, 2013, 2015); VIII Міжнародна науково-технічна конференція “Хімія та сучасні технології” (Дніпро, 2017); II International conference “Applied physico-inorganic chemistry” (Sevastopol, 2013); X, XIII Всеукраїнські конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2012, 2015); Международная конференция “Прикладная физическая химия и нанохимия” (Судак, 2009); 72 International scientific and practical conference “The problems and prospects of railway transport development” (Dnepropetrovsk, 2012); X, XI, XII, XIII Всеукраїнські конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2012, 2014, 2016, 2018); VI, VII Всеукраїнські наукові конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2014, 2015); III Міжнародна науково-практична конференція “Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи” (Одеса, 2015); XII Міжнародна наукова конференція “Фізичні явища в твердих тілах” (Харків, 2015); Дев’ята, Десята Українські наукові конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця, 2016, 2017); I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця, 2018); Шестая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Россия, Тверь, 2016); III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів (Херсон, 2016); Международная научно-техническая конференция “Современные электрохимические технологии и оборудование” (Беларусь, Минск, 2016); Седьмая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Россия, Великий Новгород, 2017); International scientific conference for young scientists, post-graduate students and students “ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st (and 2nd) ISE Regional Student Meeting in Ukraine” (Київ, 2016, 2017).

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на засіданні наукового семінару Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (Київ, 2017) та на міжкафедральному семінарі ДВНЗ “УДХТУ” (Дніпро, 2018).

Публікації. Результати дисертації опубліковано у 84 наукових роботах, з них 27 статей у провідних вітчизняних та іноземних фахових журналах відповідно до вимог МОН України, 4 патенти України на винахід, а також 53 тези і матеріали конференцій, які додатково відображають наукові положення дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, дев’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 377 сторінок; з них 130 рисунків по тексту; 15 таблиць по тексту; список використаних літературних джерел із 572 найменувань на 69 сторінках; 3 додатки на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

У **першому розділі** проведено критичний аналіз літератури за темою дисертаційної роботи, присвячений процесам електроосадження металів родини феруму, сплавів і композитів на їх основі. Розглянуто закономірності електровідновлення іонів металів родини феруму із некомплексних електролітів і проаналізовано наявні механізми електроосадження цих металів. Висвітлено літературні дані, що стосуються особливостей сумісного електроосадження металів родини феруму та наведено сучасні гіпотези їх електрохімічного осаження в сплав. Розглянуто моделі формування електрохімічних композиційних покриттів із суспензійних електролітів. Описано структурні характеристики та фізико-хімічні властивості металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі.

Відзначено, що важливим фактором впливу на кінетику електроосадження покриттів та їх властивості є тип використовуваного електроліту. Показано, що перспективним є створення високоефективних процесів електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із електролітів нового типу – метилсульфонатних електролітів. Сформульовано наукову проблему і запропоновано шляхи її розв'язання.

У **другому розділі** описано об'єкти і методи досліджень.

Кінетику електроосадження металів родини феруму та сплавів на їх основі досліджували методами стаціонарної вольтамперометрії, вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу та одержанням парціальних вольтамперних кривих. Досліди проводили із використанням потенціостата IPC-Pro з програмним забезпеченням IPC-2000, а також потенціостата ПІ-50-1.1 в комплекті з програматором ПР-8 та USB-осцилографом, з'єднаним з комп'ютером. Температура дослідів підтримувалась за допомогою термостата УТ-15 ($\pm 0,5$ К). В усіх дослідах електродом порівняння був хлорид-срібний електрод марки ЕВЛ-1М1.

Вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю(II) та кобальту(II) на ртутному капаючому електроді одержували в термостатованій комірці в таст-режимі ($\tau = 2$ сек) з використанням полярографа ПУ-1. Електроосадження гальванопокриттів в гальваностатичному режимі електролізу здійснювали за допомогою стабілізованих джерел струму Б5-47 та BVP Electronics в двоелектродній комірці, яку термостатували за допомогою водяної бані ВБ-4 з точністю $\pm 0,5$ К. Електроосадження композитів Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂ проводили при примусовому перемішуванні електроліту за допомогою магнітної мішалки зі швидкістю 500 об/хв. Кислотність електролітів вимірювали за допомогою скляного електрода ЕСК-10601/7 в комплекті з іономіром універсальним ЕВ-74.

Вимірювання концентрації іонів нікелю(II) та іонів кобальту(II) в електролітах електроосадження відповідних металів проводили комплексонометричним методом. Концентрацію іонів феруму(II) за присутності в електролітах іонів нікелю(II) визначали фотоколориметричним методом.

Визначення вмісту сульфуру, карбону, титану, церію та фосфору в гальванопокриттях проводили рентгенофлуоресцентним методом з використанням рентгенівського енергодисперсійного спектрометра СЕФ-01-М-1 “СПРУТ”. Дисперсійний аналіз суспензійних розчинів виконували методом седиментації в гравітаційному полі із застосуванням пристрою з цифровими аналітичними вагами Vibra HT (Shinko denshi, Японія). Спектрофотометричні дослідження комплексоутворення іонів нікелю(II) та кобальту(II) з метилсульфонат-аніонами проводили з використанням спектрофотометра СФ-46.

Структуру гальванопокриттів досліджували з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованому $\text{CuK}\alpha$ -випромінненні. Мікрофотографії морфології поверхні гальванопокриттів одержували за допомогою скануючих електронних мікроскопів РЕМ-106-І та Zeiss EVO 40XVP. Мікротвердість покриттів визначали методом відбитка алмазної пірамідки за допомогою твердоміру ПМТ-3. Вимірювання ступеню блиску зразків проводили відносно срібного дзеркала з використанням вимірювача блиску фотометричного типу ФБ-2. Вимірювання магнітних параметрів електролітичних шарів Ni-Co та Ni-Fe проводили на індукційній установці для осцилографування петель магнітного гістерезису, яка складається з осцилографа С1-83 та системи з індукційними датчиками, що перемагнічується. Фотокаталітичну активність покриттів Ni-TiO₂ оцінювали за зміною забарвлення розчину метилового оранжевого при його опроміненні за присутності композиту.

У **третьому розділі** розглянуто кінетику електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів та проведено порівняльний аналіз одержаних даних із кінетикою електроосадження цих металів із сульфатного та перхлоратного електролітів. Встановлено, що перенапруження електровідновлення іонів нікелю (II), кобальту (II) та феруму (II) на твердому електроді зростає в ряду аніонів ClO_4^- , CH_3SO_3^- , SO_4^{2-} . Збільшення об'ємного значення рН до 4 сприяє зменшенню перенапруження виділення металів родини феруму на твердому електроді. Останнє обумовлено підвищенням рН^s внаслідок перебігу паралельної реакції виділення водню. Показано (рис. 1), що для твердого електрода, на відміну

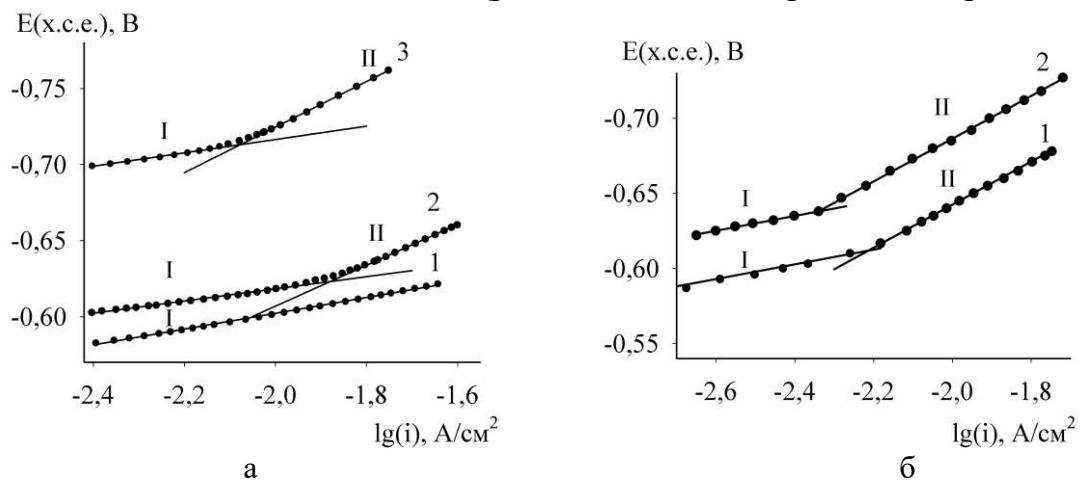


Рисунок 1 – Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю(II) при рН 1,7 та кобальту(II) при рН 1,5 і $T = 333 \text{ K}$ з розчинів наступного складу:

(а) 1 – 1 М $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$; 2 – 1 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$; 3 – 1 М NiSO_4 ;

(б) 1 – 1 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$; 2 – 1 М CoSO_4

від ртуті, на тафелівських залежностях спостерігається злам, і при цьому відбувається зміна кутового коефіцієнта з $-0,044$ В на $-0,132$ В. Одночасно зменшується порядок реакції по іонам металу від 2 до 1.

Зіставлення характеру вольтамперограм, одержаних на твердому і ртутному електродах, а також істотна залежність кінетики електровідновлення іонів металів родини феруму на твердому електроді від рН і буферних властивостей електроліту дозволяє припустити, що в електродному процесі разом з аквакомплексом $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ беруть участь і інші іони, наприклад, гідросокомплекси $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, що утворюються в приелектродному шарі при підвищенні значень рН^s. Ймовірно, електровідновлення цих іонів, підвищена електроактивність яких обумовлена порушенням стійкої гексагональної структури аквакомплексу внаслідок заміни молекули води на гідроксид-іон, перебігає переважно в області низьких перенапружень (рис. 2, маршрут А). Пряме ж електровідновлення аквакомплексів нікелю(II) (рис. 2, маршрут Б) стає можливим лише при значній поляризації електрода.

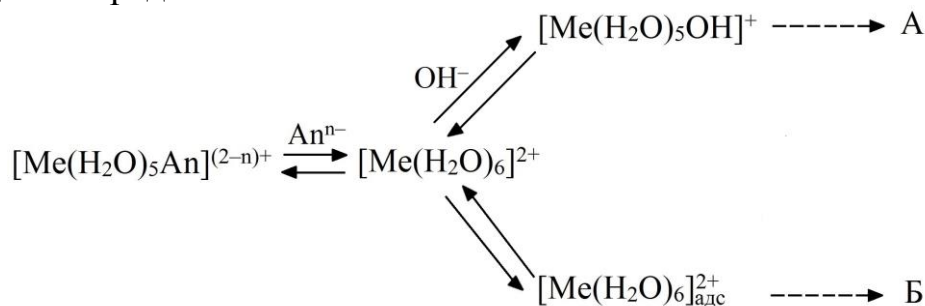
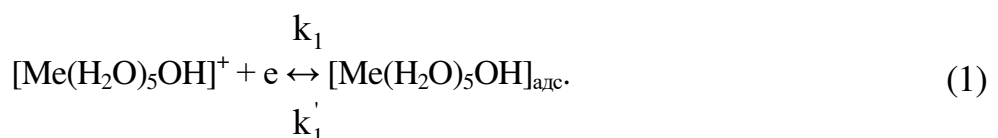
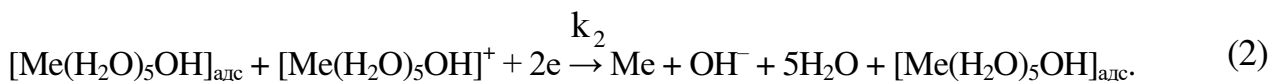


Рисунок 2 – Схема електровідновлення іонів металів родини феруму

Механізм електровідновлення іонів металів родини феруму за участі їх гідросокомплексів передбачає, що ці комплекси утворюються в приелектродному шарі і переходять в адсорбований стан внаслідок перебігу оборотної реакції приєднання електрона:



Частинка, що утворилась в реакції (1), виступає в ролі каталітичного центру, на якому відбувається реакція електровідновлення іонів металів родини феруму:



Для отримання співвідношення, яке кількісно описує кінетику електровідновлення іонів металів родини феруму за маршрутом А, приймемо, що адсорбція з перенесенням заряду частинки $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ підпорядковується ізотермі Ленгмюра і в рівноважних умовах

$$k_1(1-\theta)C_{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+}^s = k_1'\theta, \quad (3)$$

де θ – ступінь заповнення частинками $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]_{\text{адс}}$; k_1 – константа швидкості прямої реакції (1); k_1' – константа швидкості зворотної реакції (1);

$C_{[Me(H_2O)_5OH]^+}^s$ – концентрація гідросокомплексів металу родини феруму в приелектродному шарі.

Кінетичне рівняння, яке відповідає перебігу реакції електровідновлення іонів металів родини феруму за маршрутом А, можна представити таким чином:

$$i = 2F\theta k_2 C_{[Me(H_2O)_5OH]^+}^s = \frac{2Fk_1 k_2 C_{[Me(H_2O)_5OH]^+}^{s2}}{k_1 C_{[Me(H_2O)_5OH]^+}^s + k_1'} \quad (4)$$

З урахуванням стійкості гідросокомплексів металів родини феруму, що знаходяться в приелектродному шарі

$$C_{[Me(H_2O)_5OH]^+}^s = k C_{[Me(H_2O)_6]^{2+}}^s C_{[OH]^-}^s, \quad (5)$$

рівняння (4) приймає вигляд:

$$i = \frac{2Fk_1 k_2 k^2 C_{[Me(H_2O)_6]^{2+}}^{s2} C_{[OH]^-}^{s2}}{k_1 k C_{[Me(H_2O)_6]^{2+}}^s C_{[OH]^-}^s + k_1'}, \quad (6)$$

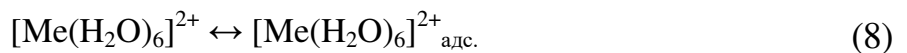
де i – густина струму; k – константа стійкості гідросокомплексу металу родини феруму; k_2 – константа швидкості реакції (2).

Або при $k_1 k C_{[Me(H_2O)_6]^{2+}}^s C_{[OH]^-}^s \ll k_1'$:

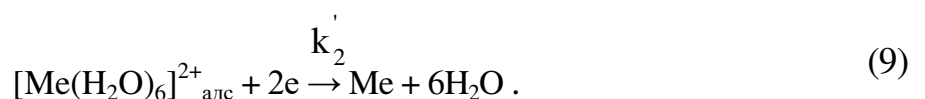
$$i = \frac{2Fk_1 k_2 k^2 C_{[Me(H_2O)_6]^{2+}}^{s2} C_{[OH]^-}^{s2}}{k_1'}. \quad (7)$$

Відповідно до (7), теоретичний порядок реакції електроосадження металу по його іонам виявляється рівним 2, що добре узгоджується зі значеннями порядків реакції, одержаними експериментально в області низьких перенапружень. Як видно з рівняння (7), густина струму електроосадження зростає зі збільшенням в приелектродному шарі концентрації гідроксид-іонів, що також підтверджується експериментальними даними по залежності кінетики електровідновлення іонів металів родини феруму від рН електроліту.

Електровідновлення іонів металів родини феруму за маршрутом Б відбувається в області перенапружень ділянки II (рис. 1). Безпосереднє електровідновлення аквакомплексів, ймовірно, відбувається через оборотну адсорбційну стадію:



Отже, рівняння електрохімічної реакції можна представити в наступному вигляді:



При виконанні умов ленгмюрівської адсорбції ступінь заповнення електрода адсорбованими частинками (θ') може бути виражений таким чином:

$$\theta' = \frac{k_{\text{ads}} C_{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\text{S}}}{1 + k_{\text{ads}} C_{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\text{S}}}, \quad (10)$$

де k_{ads} – константа адсорбційної рівноваги.

За умови $k_{\text{ads}} C_{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\text{S}} \ll 1$, рівняння (10) перетвориться в ізотерму Генрі, і вираз для густини струму набуває вигляду:

$$i = 2Fk_2' k_{\text{ads}} C_{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}^{\text{S}}, \quad (11)$$

де k_{ads} – константа адсорбційної рівноваги; k_2' – константа швидкості реакції (9).

Значення $p_{\text{Me}^{2+}}$, обчислені для області високих перенапружень, дорівнюють одиниці. Тобто наведений механізм задовільно описує експериментальні дані.

У **четвертому розділі** розглянуто кінетичні закономірності сумісного електроосадження нікелю і заліза та нікелю і кобальту із метилсульфонатних електролітів. Експериментальні дані вказують на те, що введення іонів феруму(II) в метилсульфонатний електроліт нікелювання призводить до гальмування розряду іонів нікелю(II) (рис. 3а).

Схожі залежності можна бачити і в сульфатному електроліті (рис. 3б) з тією відмінністю, що співосадження нікелю і заліза в цьому випадку відбувається в області більш негативних потенціалів порівняно з метилсульфонатним електролітом.

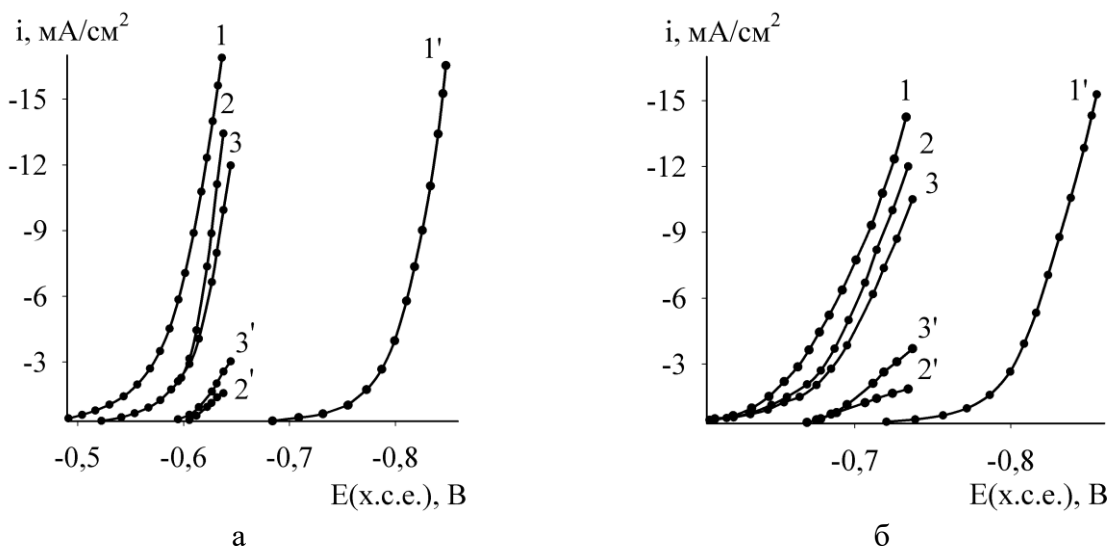


Рисунок 3 – Парціальні вольтамперограми електровідновлення Ni^{2+} -іонів (1, 2, 3) і Fe^{2+} -іонів (1', 2', 3') з електролітів:

а – $X \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,30 \text{ M NaCl} + 0,70 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,02 \text{ моль/л C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + Y \text{ M Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$;

б – $X \text{ M NiSO}_4 + 0,30 \text{ M NaCl} + 0,70 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,02 \text{ моль/л C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + Y \text{ M FeSO}_4$,

де 1 – $X = 1,00, Y = 0,00$; 1' – $X = 0,00, Y = 1,00$; 2, 2' – $X = 1,00, Y = 0,03$; 3, 3' – $X = 1,00, Y = 0,08$.

Умови експерименту: $\text{pH } 3$ і $T = 333 \text{ K}$

Отже, електровідновлення іонів більш електропозитивного компонента сплаву відбувається з надполяризацією. При цьому, іони більш електронегативного компонента сплаву розряджаються з депольаризацією. Таким чином, сумісне електроосадження нікелю і заліза відбувається з пріоритетним виділенням менш благородного металу. Такий характер електролітичного сплавоутворення відомий як аномальне співосадження.

Аналіз парціальних вольтамперограм виділення нікелю і кобальту в сплав показав, що потенціали осадження металів в сплав значно зміщені в позитивну сторону порівняно з осадженням чистих металів (рис. 4). Даний ефект виражений більшою мірою в разі кобальту, що є причиною аномального співосадження нікелю і кобальту. За присутності в електроліті буферуючого агента H_3BO_3 відбувається інгібування реакцій електровідновлення іонів нікелю(II) і кобальту(II), що вказує на суттєву роль величини рН поблизу електрода в кінетиці даних реакцій.

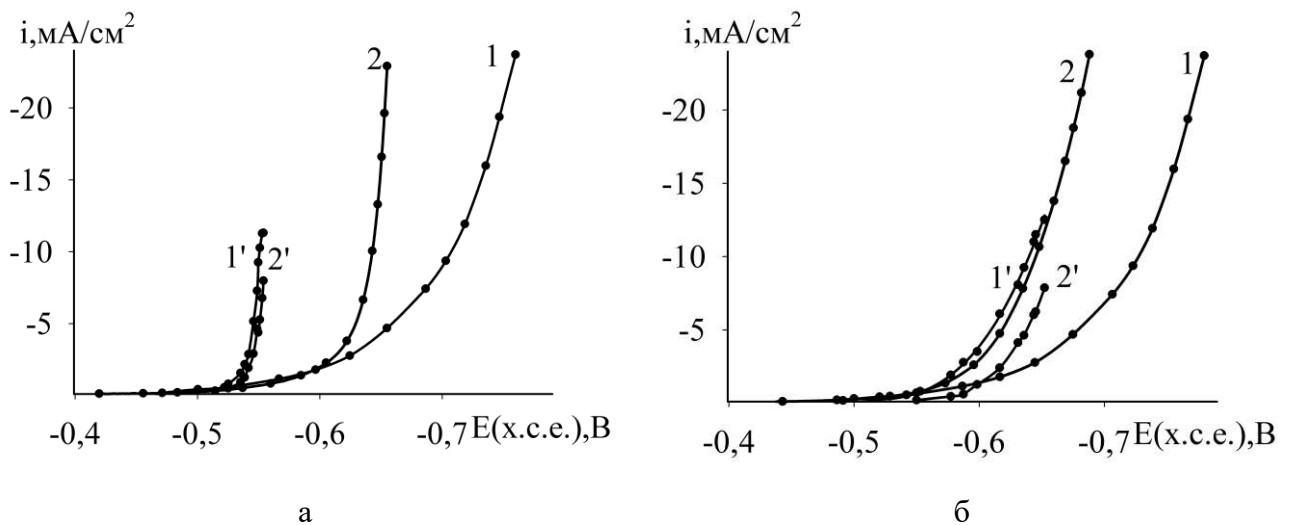
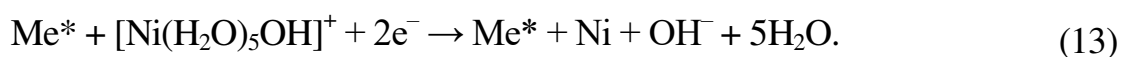
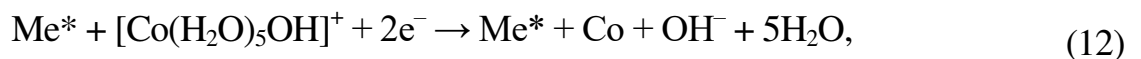
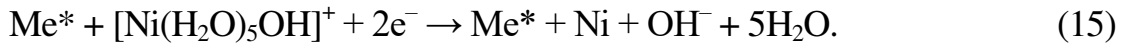
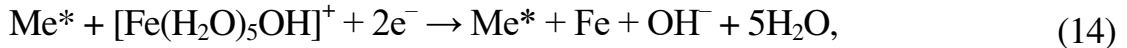


Рисунок 4 – Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів кобальту(II) (криві 1, 1') та нікелю(II) (криві 2, 2') із електролітів
(а): 1 – 0,4 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$; 2 – 1,0 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$;
1', 2' – 1,0 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,4 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$
та (б): (а) + H_3BO_3 . Т = 333 К, рН 3

Отже загальні закономірності співосадження металів родини феруму зберігаються. З огляду на це, розглянуто термодинамічний і кінетичний аспекти електроосадження сплавів на основі металів родини феруму. Встановлено, що визначальним фактором, що відповідає за аномальне співосадження цих металів, є кінетичний. Показано, що адекватне пояснення спостережуваних закономірностей можливо при використанні концепції, яка допускає рівнодоступне електровідновлення компонентів сплаву на каталітичних центрах Me^* , що утворюються при адсорбції з перенесенням заряду їх гідроксокомплексів на поверхні електрода. Зокрема, електроосадженню сплаву Ni-Co відповідають наступні реакції:



При електроосадженні сплаву Ni-Fe, відповідно, відбуваються реакції:



На підставі запропонованого механізму, розроблена кінетична модель, яка коректно описує особливості сумісного електроосадження металів родини феруму. Математичний опис виконано для випадку співосадження нікелю та кобальту. Отже, парціальні густини струму, які відповідають реакціям (12) та (13), при сталому потенціалі і в припущенні уповільненої стадії переносу заряду мають вигляд:

$$i_{\text{Co}} = 2Fk_{\text{Co}} \frac{K^a_{\text{Co}} C_{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}} C_{\text{OH}^-}}{1 + K^a_{\text{Co}} C_{\text{OH}^-}} (\theta_{\text{Co}^*} + \theta_{\text{Ni}^*}), \quad (16)$$

$$i_{\text{Ni}} = 2Fk_{\text{Ni}} \frac{K^a_{\text{Ni}} C_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}} C_{\text{OH}^-}}{1 + K^a_{\text{Ni}} C_{\text{OH}^-}} (\theta_{\text{Co}^*} + \theta_{\text{Ni}^*}), \quad (17)$$

де k_{Co} та k_{Ni} – константи швидкості електрохімічних реакцій виділення кобальту та нікелю із відповідних власних електролітів при $E = \text{const}$; K^a_{Co} та K^a_{Ni} – константи стійкості гідроксокомплексів кобальту і нікелю; θ_{Co^*} та θ_{Ni^*} – ступені заповнення катодної поверхні кобальт- і нікельвмісними активними центрами.

Відношення (16) та (17) дорівнює:

$$\frac{i_{\text{Co}}}{i_{\text{Ni}}} = \frac{k_{\text{Co}} K^a_{\text{Co}} C_{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}} (1 + K^a_{\text{Ni}} C^s_{\text{OH}^-})}{k_{\text{Ni}} K^a_{\text{Ni}} C_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}} (1 + K^a_{\text{Co}} C^s_{\text{OH}^-})}. \quad (18)$$

При одночасному введенні в електроліт іонів кобальту(II) і нікелю(II) кількість активних центрів на катодній поверхні збільшується, оскільки в їх утворенні бере участь більша кількість іонів металів. У відповідності до умови рівнодоступності цих центрів величини i_{Co} та i_{Ni} зростають відповідно до рівнянь (16) і (17), що і спостерігається в експерименті (рис. 4). Як видно з рівнянь (16) і (17), при інших рівних умовах швидкості виділення кобальту і нікелю в сплав пропорційні константам швидкості осадження чистих металів k_{Co} , k_{Ni} і константам стійкості відповідних гідроксокомплексів K^a_{Co} , K^a_{Ni} . Змінними величинами є концентрації іонів металів і рН електроліту. При підвищенні концентрації іонів металів, що розряджаються, і рН електроліту зростає концентрація електроактивних частинок, якими є гідроксокомплекси кобальту і нікелю. Це призводить до прискорення реакцій (12) і (13). Оскільки $K^a_{\text{Co}} > K^a_{\text{Ni}}$, то при однаковій концентрації іонів кобальту(II) і нікелю(II) в електроліті утворення гідроксокомплексів кобальту буде переважним. Справедливість нерівності $k_{\text{Co}} \gg k_{\text{Ni}}$ при $E = \text{const}$, яка підтверджується при зіставленні вольтамперограм

осадження металів з власних електролітів з однаковою концентрацією іонів, що розряджаються (рис. 4), разом з вищесказаним є причиною того, що однакова зміна змінних в рівняннях (16) і (17) призводить до більшого відхилення i_{Co} від вихідних значень, ніж i_{Ni} . Рівнодоступність активних центрів для гідроксокомплексів кобальту і нікелю зумовлює незалежність співвідношення (18) від ступеня заповнення поверхні такими центрами. Співвідношення густин струму виділення кобальту і нікелю в сплав при сталому потенціалі змінюється при варіюванні концентрацій іонів металів і рН в електроліті пропорційно відношенню констант швидкості осадження металів і констант стійкості відповідних гідроксокомплексів.

Згідно з рівняннями (16) і (17), одним з факторів, що впливають на кінетику сумісного електроосадження кобальту і нікелю, є рН електроліту. Підвищення рН електроліту призводить до збільшення $(\theta_{Co*} + \theta_{Ni*})$ і концентрації гідроксокомплексів кобальту і нікелю, що сприяє прискоренню перебігу реакцій (12) і (13) при $E = const$. Оскільки значення кислотності поблизу електрода і в об'ємі електроліту можуть відрізнятися внаслідок перебігу реакцій (12) і (13) і супутньої реакції виділення водню, то вплив рН на кінетику сумісного електроосадження кобальту та нікелю можна простежити при використанні розчинів, що містять буферну добавку. Введення в електроліт буферуючого агента – боратної кислоти, сприяє зближенню значень pH^s і рН в об'ємі розчину, що призводить до зменшення $(\theta_{Co*} + \theta_{Ni*})$ і зниження швидкості виділення обох компонентів сплаву, порівняно з розчином, що не містить H_3BO_3 . Концентрація електроактивних частинок поблизу електрода в розчинах з боратною кислотою також нижча. При введенні в такий електроліт, що містить іони нікелю(II), іонів кобальту(II) відбувається настільки сильне зменшення концентрації гідроксокомплексів нікелю через пріоритетне утворення гідроксокомплексів кобальту, що виділення нікелю в сплав стає уповільненим порівняно з осадженням чистого металу (рис. 4).

Розглянутий механізм сумісного осадження металів родини феруму передбачає, що електроактивними частинками є гідроксокомплекси відповідних металів. При цьому спостерігається аномально високий вміст більш електронегативного металу в сплаві, який істотно перевищує такий в електроліті осадження. При переході в область потенціалів пріоритетного електровідновлення аквакомплексів металів, що відповідає високим значенням густини струму, ефект аномального співосадження зменшується. Це можна спостерігати з даних наведених на рис. 5.

Збільшення густини струму призводить до зниження вмісту кобальту в сплаві при незмінних інших умовах осадження. Особливо наочно цей ефект проявляється при використанні електроліту з боратною кислотою, значення рН в приелектродному шарі в якому нижче і, отже, концентрація гідроксокомплексів співосаджуваних металів менша, ніж в електроліті, що не містить H_3BO_3 .

Оскільки осадження компонентів сплаву можливе, як на власних, так і на чужорідних активних центрах, утворених іншим компонентом сплаву, то для сплаву Ni-Fe це зумовлює можливість електровідновлення присутніх в приелектродному шарі іонів $[Fe(H_2O)_5OH]^+$, розряд яких при цих потенціалах на вільній електродній поверхні був би неможливий. Саме цей ефект може бути

причиною різкого зниження кінетичних утруднень виділення заліза в сплав і аномально високих значень парціальної густини струму електровідновлення іонів феруму(II), що призводять до збагачення сплаву більш електронегативним компонентом.

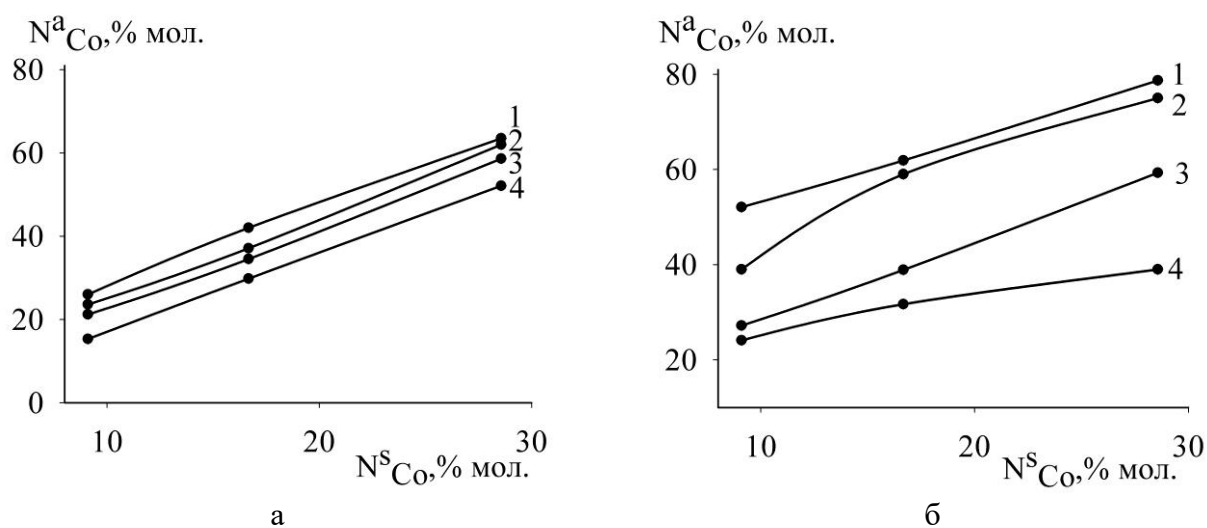


Рисунок 5 – Залежність мольної частки кобальту в сплаві Ni-Co від відносного вмісту Co^{2+} в електролітах

(а): $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,4 \text{ M Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ і (б): (а) + H_3BO_3 .

Густина струму електроосадження, $\text{A}/\text{дм}^2$: 1 – 0,35; 2 – 0,85; 3 – 2; 4 – 7. $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH } 3$

Пріоритетне утворення гідроксокомплексів феруму внаслідок того, що константа стійкості гідроксокомплексів феруму суттєво переважає константу стійкості гідроксокомплексів нікелю призводить до зменшення концентрації гідроксокомплексів нікелю і виділення нікелю в сплав стає уповільненим порівняно з осадженням чистого металу (рис. 3). Отже, розроблена кінетична модель коректно описує особливості сумісного електроосадження металів родини феруму.

У п'ятому розділі розглянуто основні закономірності електроосадження композитів на основі нікелю із суспензійних і істинних метилсульфонатних електролітів. Досліджено колоїдно-хімічні властивості метилсульфонатного електроліту для електроосадження композитів Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂. Виявлено більшу агрегативну тривкість дисперсної фази в метилсульфонатному електроліті порівняно з сульфатним електролітом, через що розмір агломератів в метилсульфонатному розчині є меншим. Встановлено, що вміст ZrO₂ в покритті, одержаному із метилсульфонатного електроліту, є вищим ніж в осадах, одержаних із сульфатного електроліту (рис. 6).

Це пояснюється більшою частинковою концентрацією ZrO₂ в розчині, обумовленою підвищеною агрегативною стійкістю дисперсної фази в метилсульфонатному електроліті.

Розглянуто механізм утворення композиційного покриття із суспензійних електролітів, заснований на уявленні про інкорпорацію частинок в металеву матрицю внаслідок різної швидкості електроосадження металу на вільній від неметалічних частинок і на умовно зайнятій ними поверхні електрода.

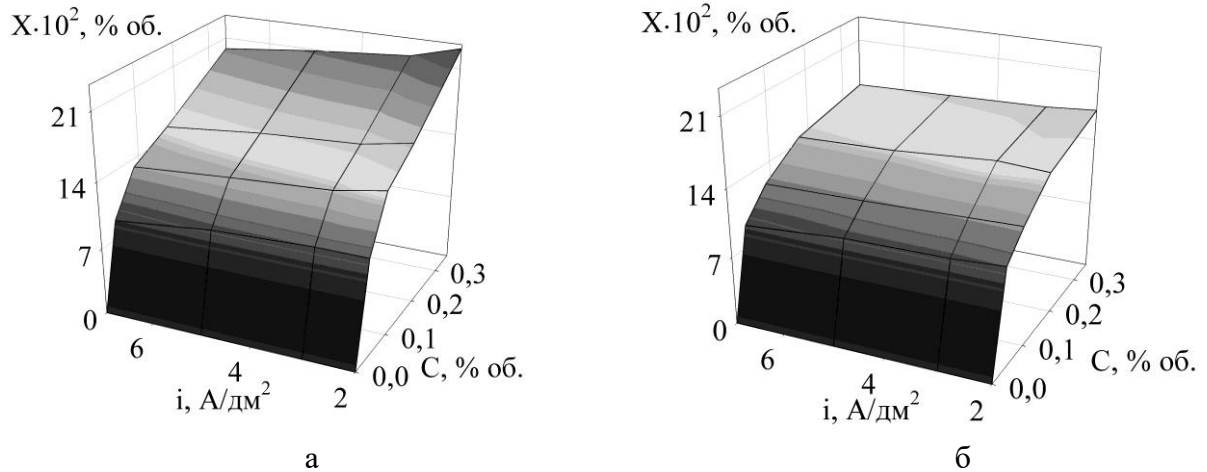


Рисунок 6 – Залежність об'ємної частки цирконій діоксиду в покриттях від концентрації ZrO_2 і густини струму в електролітах:
 а – $1,00 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,30 \text{ M NaCl} + 0,70 \text{ M H}_3\text{BO}_3$;
 б – $1,00 \text{ M NiSO}_4 + 0,30 \text{ M NaCl} + 0,70 \text{ M H}_3\text{BO}_3$. $T=333 \text{ K}$, $\text{pH } 3$

Частинки доставляються на поверхню конвективним потоком, і частина з них, що утримується адгезійними силами протягом часу, достатнього для інкорпорації в матрицю, займає частку поверхні катода, яка дорівнює θ . Швидкість заповнення вільної поверхні пропорційна $(1-\theta)$ і частинковій концентрації дисперсної фази в об'ємі електроліту C . Оскільки кількість частинок, які переходять в композиційне покриття мала порівняно з їх кількістю в об'ємі електроліту, концентрацію дисперсної фази в розчині можна вважати постійною.

В процесі електроосадження металевої матриці відбувається інкорпорація “адсорбованих” частинок, що супроводжується звільненням займаної ними поверхні, яка знову стає доступною для “адсорбції” частинок дисперсної фази. Цей процес формально подібний десорбції адсорбованих на поверхні молекул в результаті теплового руху і швидкість його пропорційна θ .

В стаціонарних умовах осадження композиційного покриття швидкості переходу частинок з об'єму розчину на поверхню і їх інкорпорації в металеву фазу рівні:

$$k_1 C (1-\theta) = k_2 \theta, \quad (19)$$

де k_1 – константа швидкості заповнення поверхні електрода частинками, k_2 – константа швидкості інкорпорації частинок в композиційне покриття.

Після перетворення отримаємо вираз для ступеня заповнення поверхні дисперсними частинками, яке схоже з ізотермою Ленгмюра:

$$\theta = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C}, \quad (20)$$

де $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$.

В умовах гальваностатичного режиму проведення електролізу утворення композиційного покриття буде відбуватися за рахунок електроосадження металу на вільній і умовно зайнятій частинками поверхнях (рис. 7). При цьому густини струму на цих ділянках поверхні i_1 та i_2 , відповідно, відрізняються, що зумовлено нерівномірним розподілом силових ліній на вільній і екранованій частинками поверхнях.

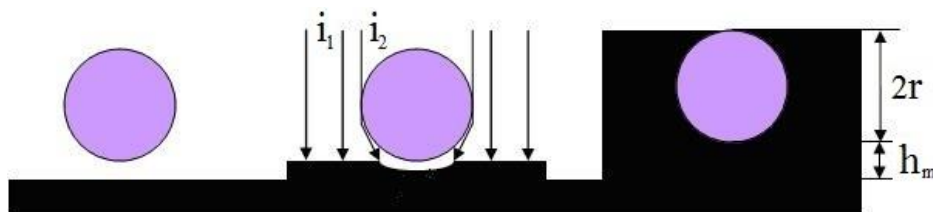


Рисунок 7 – Схема утворення композиційного покриття

Отже, шар композиту, що утворюється за час τ , являє собою одиничний шар дисперсної фази і металеву матрицю, осаджену на вільній та умовно зайнятій частинками поверхні електрода. При цьому висота перетину цього шару композиційного покриття становить:

$$h = h_m + 2r, \quad (21)$$

де h_m – висота перетину металу на умовно зайнятій частинкою поверхні електрода, r – радіус частинки.

Швидкість утворення шару композиційного покриття буде визначатися часом, необхідним для зарощування металом частинки розміром $2r$:

$$v = \frac{2r}{\tau} = \frac{h - h_m}{\tau}. \quad (22)$$

Товщина металу, що осаджується на вільній поверхні за час утворення шару композиційного покриття, пропорційна густині струму i_1 , а на зайнятій поверхні – i_2 . З урахуванням цього отримаємо:

$$v = \frac{M C_E}{n F \rho_m} (i_1 - i_2), \quad (23)$$

де M – мольна маса металу; n – число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції виділення металу; F – число Фарадея; ρ_m – густина металу; C_E – вихід за струмом осадження металу.

Вміст дисперсної фази в композиті можна виразити наступним чином:

$$X = \frac{V_p}{V} = \frac{V_p (1 - X)}{V_m}, \quad (24)$$

де X – об'ємна частка дисперсної фази в покритті, V , V_p , V_m – об'єми шару композиту, дисперсної фази і металу, відповідно, осаджені на одиниці поверхні за час τ .

При гальваностатичному режимі електроосадження композиційного покриття, густини струму електроосадження металу під частинкою і на вільній поверхні взаємозалежні, і їх різниця, в першому наближенні, може бути прийнята пропорційною габаритній густині струму:

$$i_1 - i_2 = ki, \quad (25)$$

де k – коефіцієнт пропорційності.

Об'єм неметалічних частинок, інкорпорованих в покриття за час утворення шару композиту на одиниці поверхні, складе:

$$V_p = \frac{2\pi skMC_E \frac{K_1 C}{1+K_1 C} i}{3nF\rho_m}. \quad (26)$$

Об'єм металу, що осаджується на одиниці поверхні за час τ , дорівнює:

$$V_m = \frac{MiC_E}{nF\rho_m}. \quad (27)$$

Підставляючи рівняння (26) і (27) в (24) одержимо:

$$X = \frac{2\pi skMC_E \frac{K_1 C}{1+K_1 C} inF\rho_m (1-X)}{3nF\rho_m MiC_E i} = \frac{2}{3} \pi sk \frac{K_1 C}{1+K_1 C} (1-X). \quad (28)$$

Якщо позначити добуток констант $L = \frac{2\pi sk}{3}$ і провести перетворення, одержимо залежність вмісту дисперсної фази в композиті від її концентрації в електроліті:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{K_1 L} + \frac{(1+L)C}{L}, \quad (29)$$

яка адекватно описує експериментальні дані. Очевидно, при введенні в досліджувані розчини однакового об'єму дисперсної фази, зважаючи на відмінність в рівноважних розмірах частинок в розчинах, частинкова концентрація ZrO_2 в метилсульфонатному електроліті буде перевершувати таку в сульфатному електроліті. Відповідно до рівняння (28) останнє має приводити до підвищеного вмісту частинок дисперсної фази в покритті через збільшення значень s і C , що і спостерігається на практиці (рис. 6).

Показана можливість одержання нанокompозитів Ni/TiO_2 та Ni/Se із істинних метилсульфонатних електролітів, що містять водорозчинні солі відповідних полівалентних металів. Утворення композитів стає можливим внаслідок

формування дисперсної фази в приелектродному шарі, рН якого вище ніж в об'ємі електроліту.

Встановлено, що сумісне осадження нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту характеризується рядом особливостей, які пов'язані як з самим процесом утворення електролітичного покриття, так і з природою електроліту. Склад сплаву Ni-P визначається співвідношенням швидкостей виділення його компонентів, які в свою чергу, залежать від кількісного складу електроліту, його кислотності і густини струму електроосадження. Підвищення концентрації донора фосфору, яким в даній роботі є натрій гіпофосфіт, призводить до збагачення осадів фосфором (рис. 8а).

Швидке зростання вмісту фосфору в осадах, що спостерігається при підвищенні концентрації NaH_2PO_2 від 0 до 0,07 моль/л, в подальшому змінюється слабкою залежністю складу покриттів від концентрації фосфорвмісного аніона в електроліті. Аналогічна закономірність зберігається і в сульфатному електроліті (рис. 8б).

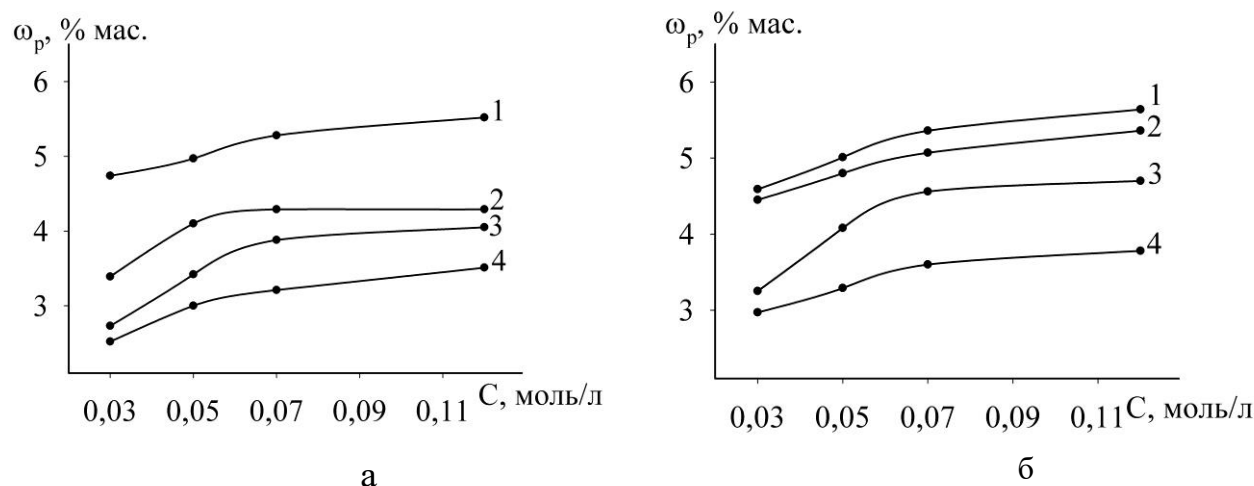


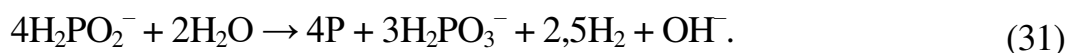
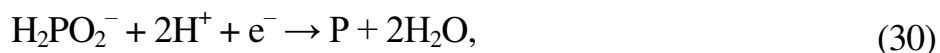
Рисунок 8 – Залежності вмісту фосфору в покриттях Ni-P від концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті:

а – 1,00 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,30 М NaCl + 0,70 М H_3BO_3 + X М NaH_2PO_2 ;

б – 1,00 М NiSO_4 + 0,30 М NaCl + 0,70 М H_3BO_3 + X М NaH_2PO_2 ,

одержані при густині струму, А/дм²: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7. T = 333 К, рН 3

Встановлено, що утворення фосфору відбувається внаслідок електрохімічного відновлення гіпофосфіт-аніону (30) та хімічної реакції диспропорціонування гіпофосфіт-аніону на каталітично активній нікелевій поверхні катода (31):



Оскільки швидкість утворення фосфора обмежена граничною густиною струму електровідновлення гіпофосфіт-аніонів, то підвищення густини струму електроосадження сплаву Ni-P призводить до зниження процентного вмісту

фосфору в покритті через прискорення виділення нікелю при незмінній швидкості утворення фосфору.

У шостому розділі розглянуто кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості металів родини феруму, одержаних із метилсульфонатних електролітів. Встановлено, що використання метилсульфонатних електролітів нікелювання дозволяє одержувати покриття нікелем значної товщини із високими мікротвердістю та ступенем блиску. Для одержання нікелевих гальванопокриттів з низькими внутрішніми напруженнями необхідно використовувати сульфурвмісні органічні добавки, при розкладанні яких на нікелевому електроді відбувається впровадження сульфуру в покриття в кількості, максимально можливій для зниження внутрішніх напружень за рахунок утворення твердого розчину сульфуру в нікелі. Зниження спостережуваних внутрішніх напружень можливе за рахунок виникнення внутрішніх напружень стискання, які компенсують внутрішні напруження розтягнення. Такий ефект властивий осадам, одержаним за використання натрій сахаринату (рис. 9а). При цьому відбуваються помітні зміни кристалічної структури осадів (табл. 1). Зміна структури нікелевих покриттів призводить до суттєвого підвищення їх мікротвердості (рис. 9б).

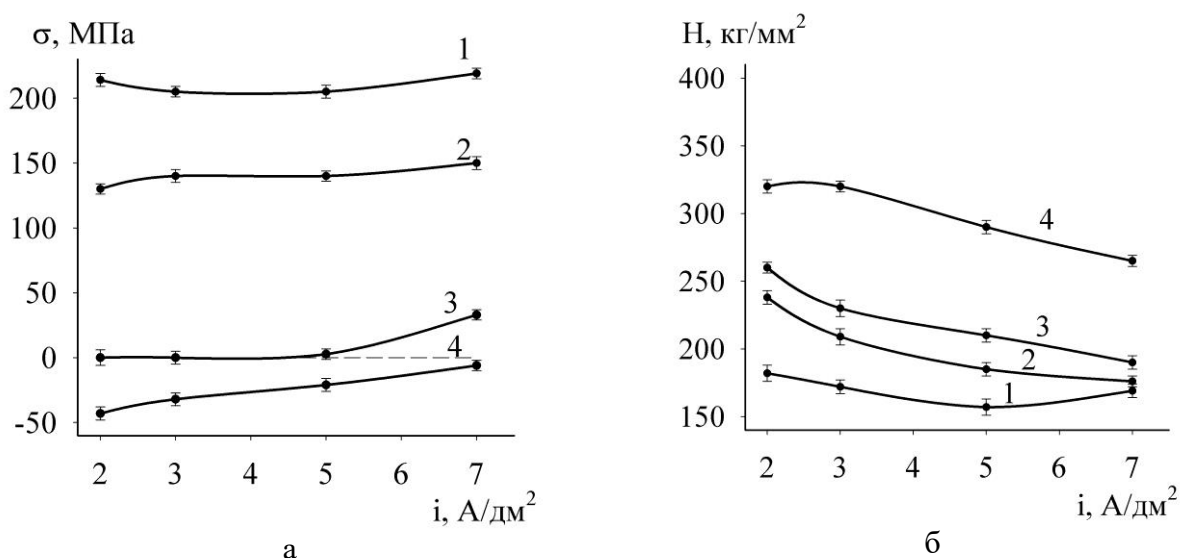


Рисунок 9 – Вплив густини струму осадження на внутрішні напруження (а) та мікротвердість (б) покриттів нікелем, одержаних з електроліту $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ при рН 3 і температурі 333 К за присутності натрій сахаринату, ммоль/л: 1 – без добавки; 2 – 0,04; 3 – 0,40; 4 – 2,00

Показано, що метилсульфонатний електроліт відрізняється від сульфатного тим, що на поверхні осаджуваного нікелевого покриття органічні добавки адсорбуються сильніше, і розширюється діапазон густини струму, в якому може відбуватися розкладання органічної речовини з впровадженням в осад достатньої для зниження внутрішніх напружень кількості сульфуру.

Електролітичні осадни кобальту, які формуються у метилсульфонатному електроліті, містять меншу кількість β-фази, мають більшу кількість дефектів кристалічної решітки і менший розмір кристалітів. Зміна структури кобальту при

електролізі у метилсульфонатному електроліті відбуваються за рахунок більш інтенсивного утворення важкорозчинних частинок $\text{Co}(\text{OH})_2$ і CoO в приелектродному шарі. Це пов'язано з незначними буферними властивостями цього розчину.

Таблиця 1 – Структура нікелевих покриттів, одержаних з електроліту $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ (I) та $1,0 \text{ M NiSO}_4 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ (II) за присутності натрій сахаринату. Умови електролізу: $i = 5 \text{ A/дм}^2$; $\text{pH } 3$; $T = 333 \text{ K}$

Концентрація добавки, ммоль/л	Середній розмір кристаліта L, нм		Густина дислокацій $D \cdot 10^{-10}, 1/\text{см}^2$	
	I	II	I	II
–	126,6	156,9	5,97	3,85
0,04	116,0	125,0	7,04	6,15
0,40	77,9	81,2	15,40	14,40
2,00	70,8	71,3	19,70	18,50

Для зниження внутрішніх напружень кобальтових покриттів необхідно використовувати натрій сахаринат з досить високою його концентрацією в електроліті. Передбачається, що адсорбція сульфурвмісних добавок на поверхні кобальтового електрода значно менша порівняно з нікелем, що проявляється в набагато меншому впливі цих добавок на структуру і властивості кобальтових покриттів.

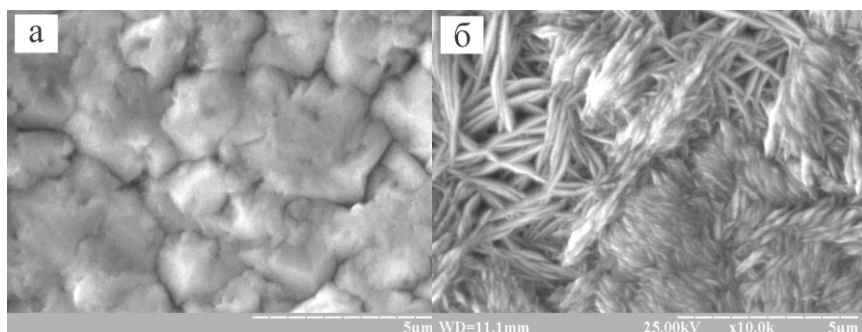


Рисунок 10 – Мікрофотографії поверхні осадів кобальту, одержаних із електроліту $1,0 \text{ M Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ без добавки (а) і за присутності 40 ммоль/л натрій сахаринату (б) при $i = 2 \text{ A/дм}^2$, $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH } 3$

Морфологія поверхні кобальтових осадів, одержаних за присутності в електроліті 40 ммоль/л натрій сахаринату, представляє собою дрібні двогранні зерна, розміри яких набагато менші за розміри зерен кобальту, одержаного без добавки (рис. 10).

У сьомому розділі розглянуто вплив умов електролізу та складу електроліту на структуру та властивості гальванопокриттів сплавами родини феруму, одержаних із метилсульфонатного електроліту. Результати рентгенофазових досліджень дають підстави вважати, що електролітичні покриття сплавом Ni-Co , одержані із метилсульфонатних електролітів, є твердим розчином нікелю і кобальту β -модифікації (рис. 11).

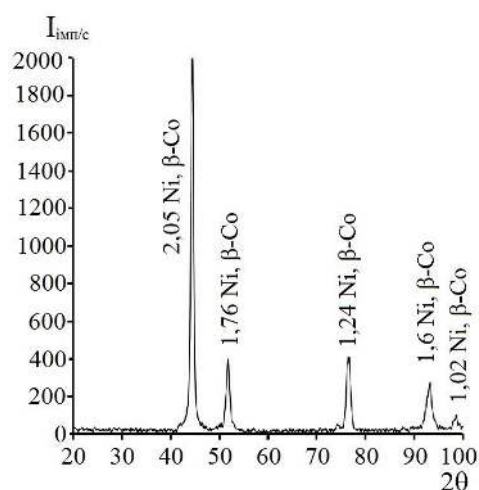


Рисунок 11 – Рентгенограма електролітичного сплаву Ni-Co, одержаного із електроліту $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ M Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ при $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH } 3$, $i = 5 \text{ A/дм}^2$

Сумісне осадження нікелю і кобальту в сплав із метилсульфонатного електроліту призводить до утворення осадів з більш спотвореною кристалічною решіткою, ніж у індивідуальних металів (табл. 2). Крім того, вплив густини струму в діапазоні від 1 до 7 A/дм^2 на структуру одержуваних осадів виявляється більш істотним, ніж на склад сплаву. Збільшення кількості дефектів кристалічної решітки осадів призводить до зростання їх мікротвердості.

Слід зазначити, що мікрофотографії осадів однакового складу (43 % мас. Co), електроосаджених при густині струму 2 і 5 A/дм^2 з електролітів з різним вмістом іонів кобальту(II), свідчать про значну відмінність розмірів і форми зерен, які формують їх поверхні (рис. 12).

Таблиця 2 – Структурні характеристики осадів, одержаних із метилсульфонатних електролітів для осадження нікелю, кобальту і сплавів Ni-Co, що містять $0,3 \text{ M NaCl}$ та $0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$. $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH } 3$

№	Концентрація іонів осаджуваних металів	Густина струму i , A/дм^2	Параметр решітки a , Å	Розмір кристалітів L , нм	Густина дислокацій $D \cdot 10^{-10}$, $1/\text{см}^2$
1	$1,0 \text{ M Ni}^{2+}$	5	3,5246	126,6	5,97
2	$1,0 \text{ M Co}^{2+}$	5	3,5438	109,3	6,41
3	$1,0 \text{ M Ni}^{2+} + 0,2 \text{ M Co}^{2+}$	5	3,5271	84	13,1
4	$1,0 \text{ M Ni}^{2+} + 0,1 \text{ M Co}^{2+}$	1	3,5309	123,6	6,1
5	$1,0 \text{ M Ni}^{2+} + 0,1 \text{ M Co}^{2+}$	2	3,5242	115,0	6,3
6	$1,0 \text{ M Ni}^{2+} + 0,1 \text{ M Co}^{2+}$	5	3,5250	67,3	20,5
7	$1,0 \text{ M Ni}^{2+} + 0,1 \text{ M Co}^{2+}$	7	3,5287	54,3	31,2

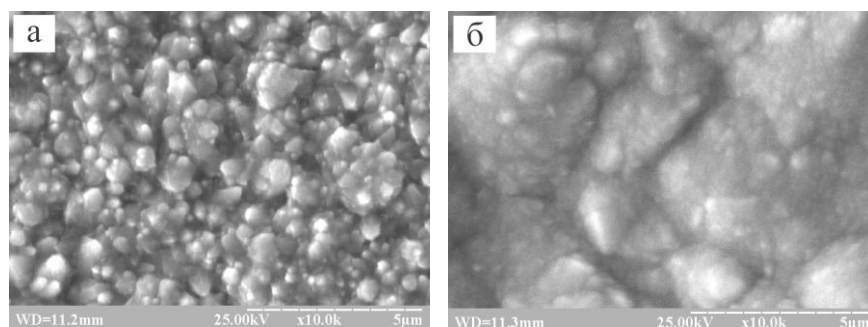


Рисунок 12 – Мікрофотографії поверхні осадів сплаву Ni-Co, одержаних із метилсульфонатних електролітів, що містять:
а – $0,1 \text{ M Co}^{2+}$ ($i = 2 \text{ A/дм}^2$);
б – $0,2 \text{ M Co}^{2+}$ ($i = 5 \text{ A/дм}^2$).
 $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH } 3$

Електроосаджені покриття сплавом Ni-Co мають досить велику для магнетиків з ГЦК решіткою коерцитивну силу (рис. 13). При цьому коерцитивна

сила в осадах, одержаних із метилсульфонатного електроліту істотно вища, ніж в зразках, які осажені з сульфатного електроліту, при однакових режимах.

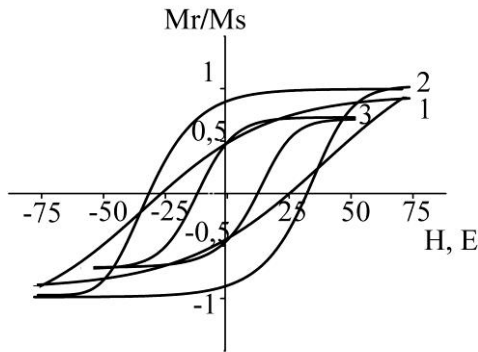


Рисунок 13 – Петлі магнітного гістерезису осадів Ni-Co, одержаних із метилсульфонатного (1, 2) і сульфатного (3) електролітів при концентрації іонів Co^{2+} 0,1 моль/л і густині струму $i = 2 \text{ А/дм}^2$ (1, 3) та концентрації іонів Co^{2+} 0,2 моль/л і густині струму $i = 5 \text{ А/дм}^2$ (2).

Відмінність в значеннях коерцитивної сили осадів, одержаних з різних типів електролітів, обумовлена як більш високою концентрацією дефектів кристалічної структури покриття, осаженого із метилсульфонатного електроліту, так і підвищеним вмістом немагнітних домішок в осаді. Істотної різниці у властивостях через склад осаду в області 34–44 % мас. Со не очікується, так як в зазначеному інтервалі процентного вмісту кобальту фазовий склад не змінюється. Крім дефектів кристалічної структури і магнітних неоднорідностей на коерцитивну силу повинні впливати макро і мікронапруження, оскільки сплави Ni-Co є магнітострикційними.

Для зниження внутрішніх напружень покриттів сплавом Ni-Fe використано натрій сахаринат (рис. 14а). Введення в електроліт добавки призводить до збільшення мікротвердості покриттів (рис. 14б). З підвищенням густини струму мікротвердість дещо знижується.

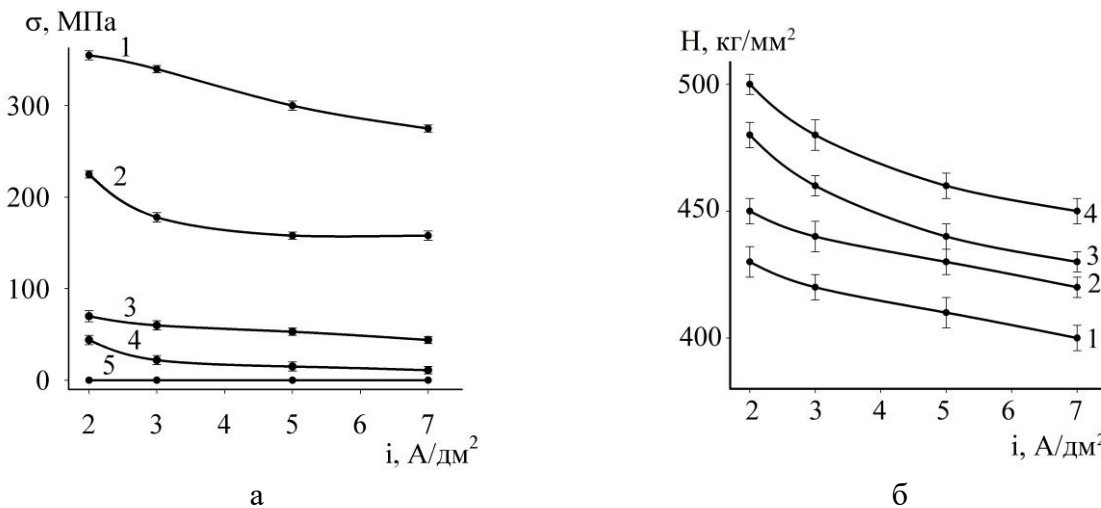


Рисунок 14 – Вплив густини струму електроосадження на внутрішні напруження і мікротвердість покриттів сплавом Ni-Fe, одержаних із електроліту $1,00 \text{ М Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,30 \text{ М NaCl} + 0,70 \text{ М H}_3\text{BO}_3 + 0,02 \text{ М C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 0,08 \text{ М Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ за присутності натрій сахаринату, ммоль/л: 1 – 0,8; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 6,0. $T = 333 \text{ К}$, $\text{pH} 3$

Це може бути пов'язано з тим, що при збільшенні густини струму склад сплаву змінюється в бік зменшення вмісту заліза. Крім того, через зниження адсорбції добавки на катодній поверхні зменшується її вплив на структуру осадів.

Покриття, осаджені з електроліту, що не містить органічну добавку, характеризуються досить високим значенням коерцитивної сили, що дорівнює 14 Е (рис. 15).

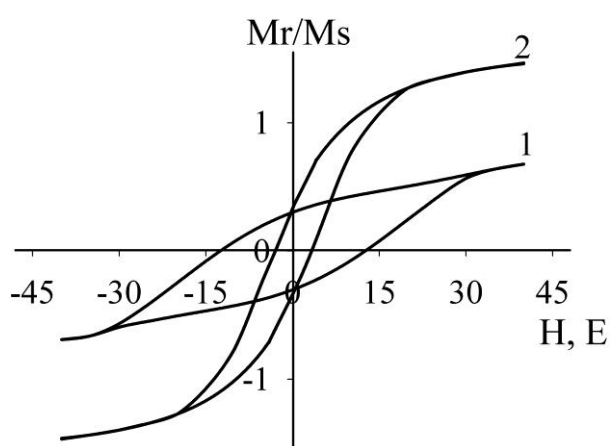


Рисунок 15 – Петлі магнітного гістерезису осадів Ni-Fe, одержаних із електроліту 1,00 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,30 М NaCl + 0,70 М H_3BO_3 + 0,02 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ + 0,08 М $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ за присутності натрій сахаринату, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 6. $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH} 3$, $i = 2 \text{ A/дм}^2$

суспензійних метилсульфонатних електролітів призводить до зміни морфології, структури та властивостей одержуваних осадів. Спотворення кристалічної решітки та зменшення розмірів кристалітів обумовлюють збільшення мікротвердості композитів. Збільшення вмісту титан діоксиду в осадах сприяє підвищенню фотокаталітичної активності покриттів (рис. 16).

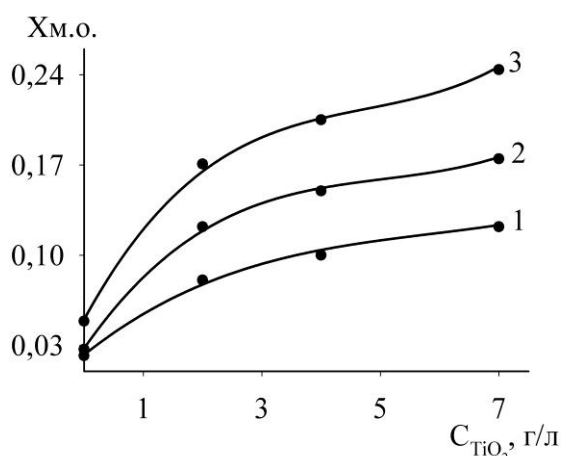


Рисунок 16 – Ступінь перетворення метилового оранжевого за присутності композитів, одержаних за різної концентрації TiO_2 в електроліті 1,0 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,3 М NaCl + 0,7 М H_3BO_3 при $T = 333 \text{ K}$, $\text{pH} 3$, $i = 2 \text{ A/дм}^2$. Час обробки розчину ультрафіолетом, хв: 1 – 80; 2 – 160; 3 – 280

Показано, що істотно збільшити фотокаталітичну активність композитів Ni-TiO_2 можна шляхом розвинення поверхні електрода. Запропоновано наносити композити на попередньо сформовану матрицю з розвиненою поверхнею, в якості якої використано нікелеве покриття з інкорпорованими в нього частинками карбонільного нікелевого порошку. Фотокаталітична активність композитів

Введення в електроліт натрій сахаринату призводить до істотного зниження коерцитивної сили, величина якої склала 4 Е. Залишкова намагніченість зразків при цьому не змінюється.

Зниження величини коерцитивної сили осаду Ni-Fe за присутності в електроліті натрій сахаринату є позитивним ефектом, оскільки такі плівки використовуються в якості низькокоерцитивних магнітом'яких матеріалів.

У **восьмому розділі** розглянуто структуру та властивості композиційних покриттів на основі нікелю, одержаних із метилсульфонатних електролітів. Встановлено, що інкорпорація частинок ZrO_2 та TiO_2 в нікелеву матрицю при електроосадженні композитів із

Ni-TiO₂, одержаних із метилсульфонатного електроліту на матриці з розвинуеною поверхнею, значно перевищує відповідну характеристику композиту, осадженого на гладенькому електроді (табл. 3).

Таблиця 3 – Питома поверхня нікелевої матриці та константа швидкості фотодеструкції барвника за присутності осадженого на матрицю Ni-TiO₂

Концентрація порошку нікелю в електроліті осадження матриці, г/л	Питома поверхня матриці S, см ²	Константа швидкості фотодеструкції K·10 ³ , хв ⁻¹
0,0	1	0,6
0,1	9	2,1
0,2	20	3,1
0,5	50	5,9

Показана нова можливість формування наноконпозиційних покриттів на основі нікелю з поліпшеними експлуатаційними характеристиками методом осадження останніх з розчинів, що містять іони церію(III) та титану(IV). Збільшення вмісту іонів церію(III) в метилсульфонатному електроліті, густини струму електроосадження та рН розчину сприяють підвищенню ступеню блиску, мікротвердості та внутрішніх напружень покриттів, що, вочевидь, пов'язано із збільшенням в осадах церійвмісних сполук (рис. 17). Встановлено, що композити Ni/Ce проявляють електрокаталітичну активність по відношенню до реакції виділення водню. Перенапруження виділення водню на поверхні композиту зменшується при збільшенні вмісту церійвмісних сполук в покриттях.

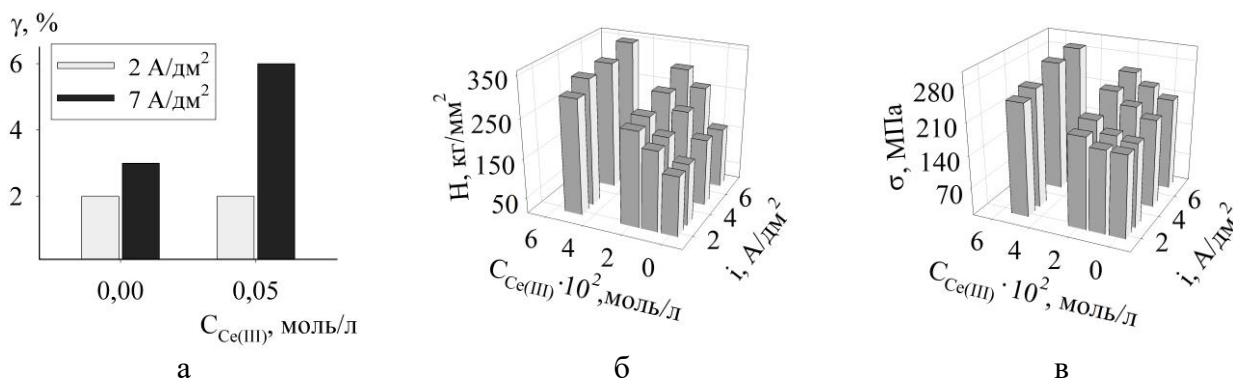


Рисунок 17 – Залежність ступеню блиску (а), мікротвердості (б) та внутрішніх напружень (в) осадів Ni/Ce від густини струму та концентрації іонів церію(III) в електроліті 1,00 М Ni(CH₃SO₃)₂ + 0,30 М NaCl + 0,70 М Н₃ВО₃ + X М Ce(CH₃SO₃)₃. T = 333 К, рН 2

Встановлено, що наноконпозиції Ni/TiO₂, одержані із істинних розчинів, та покриття Ni-TiO₂, осаджені із суспензійного електроліту, проявляють однакову фотокаталітичну активність при десятикратній відмінності в них вмісту дисперсної фази. Наноконпозиції демонструють помітну фотокаталітичну активність при незначному вмісті TiO₂. Суттєво збільшити фотокаталітичну активність вдається при електроосадженні наноконпозицій Ni/TiO₂ із метилсульфонатного електроліту на металеву матрицю з розвинуеною поверхнею.

Порівняно із композитом, одержаним на гладенькій поверхні, покриття, нанесене на матрицю з розвинутою поверхнею, характеризується неоднорідною поверхнею із чітко вираженими ділянками, що відповідають інкорпорованому в покриття карбонільному порошку нікелю (рис. 18).

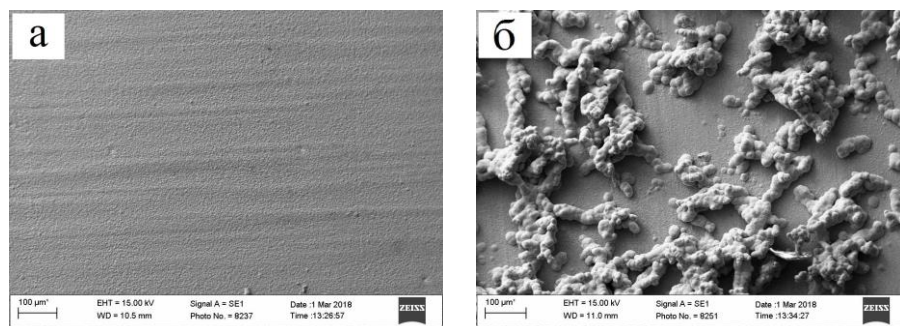


Рисунок 18 – Морфологія поверхні нанокompозитів Ni/TiO₂, осаджених із електроліту 0,50 М TiCl₄ + 0,50 М H₂O₂ + 0,29 М Ni(CH₃SO₃)₂ (рН –0,5, Т = 303 К, і = 20 А/дм²) на гладенькій поверхні (а) та на нікелевій матриці з розвинутою поверхнею (б)

Рентгеноструктурний аналіз покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту, показав, що зменшення розмірів кристалітів відбувається зі збільшенням вмісту фосфору в осадах. Включення фосфору в осади обумовлює суттєві зміни структури покриттів, що позначається на їх ступені блиску, мікротвердості і внутрішніх напруженнях. Досліджувані властивості покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту вище, ніж покриттів, нанесених з сульфатного електроліту. Це пов'язано з тим, що разом з інкорпорованим в покриття фосфором на структуру осадів впливає дисперсія нікель гідроксиду, кількість якої в приелектродному шарі в метилсульфонатному електроліті вища внаслідок більш низьких буферних властивостей. Наведені дані свідчать про те, що при використанні метилсульфонатного електроліту для одержання покриттів Ni-P, останні характеризуються високими фізико-хімічними властивостями при меншому вмісті фосфору, ніж в покриттях, осаджених із сульфатного електроліту.

У дев'ятому розділі узагальнено результати експериментальних досліджень закономірностей електроосадження металів родини феруму, сплавів і композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту. Системні дослідження кінетики електроосадження металів родини феруму показали, що визначальну роль в цьому процесі відіграє природа електроактивних частинок. Електровідновлення гідроксокомплексів металів родини феруму відбувається із суттєво нижчими перенапруженнями ніж електровідновлення їх аквакомплексів. Зсув потенціалу електрода в область більш негативних значень ініціює процес електровідновлення аквакомплексів, швидкість якого меншою мірою залежить від потенціалу. Суттєвий вплив на кінетику електроосадження металів родини феруму чинить природа електроліту. Константа стійкості метилсульфонатних комплексів металів родини феруму на два порядки нижче, ніж сульфатних комплексів, а буферні властивості метилсульфонатних електролітів поступаються таким для сульфатних електролітів. Оскільки під час електролізу рН приелектродного шару збільшується, буферні властивості електроліту є важливим фактором впливу на концентрацію гідроксокомплексів, що розряджаються. Наявність в метилсульфонатних

електролітах більшої концентрації електроактивних частинок порівняно із сульфатними електролітами за однакової аналітичної концентрації іонів металів родини феруму, є причиною того, що електроосадження цих металів в метилсульфонатних електролітах відбувається в області більш позитивних потенціалів. Останнє є важливим при електроосадженні металів родини феруму за присутності сульфурвмісних органічних добавок, використовуваних для зниження високих внутрішніх напружень металів. Їх адсорбція на негативно зарядженій катодній поверхні металів родини феруму полегшується при перебігу електроосадження в області більш позитивних потенціалів.

Сумісне електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів відбувається із пріоритетним виділенням більш електронегативного компоненту. Таке електроосадження обумовлене участю в процесі в якості електроактивних частинок гідросокомплексів співосаджуваних металів. Виходячи із запропонованого механізму сумісного електроосадження металів родини феруму, електровідновлення гідросокомплексів компонентів сплаву відбувається на активних центрах, що утворюються внаслідок електрохімічної адсорбції гідросокомплексів осаджуваних металів. Принциповим є те, що незалежно від природи металу, який утворює активний центр, останній є рівнодоступним для електровідновлення обох сортів іонів металів. Пріоритетність виділення компонентів сплаву при сумісному електроосадженні металів родини феруму визначається константою швидкості електровідновлення та константою стійкості гідросокомплексів певного сорту іонів. Виходячи з встановленого механізму сумісного електроосадження металів родини феруму в сплав стає можливим прогнозоване керування складом одержуваних осадів шляхом зміни аніонного складу електроліту, його рН та умов електролізу.

Формування композиційних покриттів із суспензійних електролітів відбувається за механізмом, який передбачає, що вміст дисперсної фази в композиті залежить від її частинкової концентрації в електроліті і є пропорційним ступеню заповнення поверхні електрода частинками. Швидкість формування композиту залежить від різниці густин струму на вільній і умовно зайнятій дисперсною фазою поверхні електрода, тобто від розсіювальної здатності електроліту. Електроосадження композитів з нанорозмірними частинками дисперсної фази можливе при проведенні процесу із істинного розчину, що містить іони полівалентних металів. Необхідними умовами для реалізації такого методу формування нанокompозитів є висока розчинність солей полівалентних металів в електроліті та підвищення рН приелектродного шару під час електролізу до значень утворення їх оксидно-гідроксидних сполук. Цим умовам в повній мірі відповідає метилсульфонатний електроліт. Перехідним між сплавами та нанокompозитами є покриття Ni-P, яке в залежності від вмісту фосфору представляє собою твердий розчин заміщення або ще додатково містить окрему фазу нікель фосфіду. Вміст фосфору в осадах визначається співвідношенням швидкостей електроосадження нікелю та утворення фосфору за електрохімічним механізмом і по реакції диспропорціонування на активній нікелевій поверхні. Утворення фосфору відбувається за участі іонів гідрогену, що призводить до підвищення рН приелектродного шару. Останнє обумовлює збільшення концентрації

гідроксокомплексів нікелю в приелектродному шарі і прискорення електроосадження нікелю при сталому потенціалі електрода.

Оскільки властивості покриттів обумовлені їх внутрішньою структурою, слід зазначити, що найбільші спотворення кристалічної решітки викликають нанорозмірні домішки, що потрапляють в осад. Проте, значна кількість таких домішок призводить до погіршення його якісних характеристик, поганого зчеплення з основою, розтріскування та відшарування. Отже, виходячи із конкретних вимог до покриттів слід дотримуватися балансу при виборі концентрації водорозчинних солей прекурсорів дисперсної фази та рН метилсульфонатного електроліту, значення яких мають забезпечити електроосадження покриттів прогнозованого складу із оптимальними фізико-хімічними властивостями.

У **додатках** наведено список публікацій здобувача за темою дисертації, акт впровадження результатів дисертації у виробництво та акт впровадження наукових напрацювань у навчальний процес.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано важливу наукову проблему встановлення узагальнюючих принципів цілеспрямованої дії на основні фактори електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі для одержання покриттів прогнозованого складу, структури, фізико-хімічних, фото- та електрокаталітичних властивостей із метилсульфонатного електроліту.

1. Встановлено, що кінетика електровідновлення іонів металів родини феруму визначається стійкістю ацидокомплексів відповідних металів і буферними властивостями електроліту. Зазначені характеристики для метилсульфонатного електроліту значно нижчі порівняно з сульфатним електролітом. Внаслідок цього, при сталому потенціалі електрода швидкість виділення металів родини феруму із метилсульфонатного електроліту вища порівняно із сульфатним електролітом. Встановлено, що електроосадження металів родини феруму в області низьких потенціалів переважно відбувається за участі їх гідроксокомплексів, а в області високих потенціалів – аквакомплексів. Відповідно, константа b рівняння Тафеля дорівнює $-0,044$ В і $-0,132$ В, а порядок реакції по іонам металу становить 2 і 1. Запропоновано механізм електровідновлення іонів металів родини феруму, що адекватно описує одержані експериментальні дані.

2. Запропоновано і експериментально обґрунтовано механізм сумісного електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатного електроліту. Показано, що аномальний характер співосадження цих металів зумовлений низкою чинників. Зокрема, електроосадження сплаву відбувається на активних центрах, що утворюються в результаті адсорбції гідроксокомплексів металів з перенесенням заряду. Запропоновано вважати, що осадження компонентів сплаву можливе, як на власних, так і на чужорідних активних центрах, утворених іншим компонентом сплаву. Принциповою характеристикою розчину є його рН поблизу електрода, величина якого впливає на концентрацію гідроксокомплексів металів і ступінь заповнення поверхні активними центрами.

3. Встановлено кінетичні закономірності електроосадження композиційних покриттів Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂ із метилсульфонатного електроліту. Показано, що метилсульфонатний електроліт забезпечує підвищену агрегативну стійкість дисперсної фази, розміри якої вдвічі менші порівняно із сульфатним електролітом, що сприяє впровадженню в покриття більшої кількості частинок при однаковій їх об'ємній концентрації порівняно з сульфатним електролітом. Запропоновано механізм формування композиційного покриття, який враховує те, що електроосадження металевої матриці відбувається з різною швидкістю, як на вільній від неметалічних частинок, так і на умовно зайнятій ними поверхні електрода, і розроблена математична модель утворення композиційного покриття, яка адекватно описує експериментальні дані.

4. Запропоновано новий спосіб формування наноконпозиційних покриттів методом осадження останніх із метилсульфонатних розчинів, що містять іони полівалентних металів, зокрема титану(IV) та церію(III). Дисперсна фаза в таких електролітах утворюється у приелектродному шарі безпосередньо під час електролізу внаслідок підвищення рН при перебігу катодної реакції виділення водню. Оксидно-гідроксидні сполуки нанорозмірного масштабу інкорпуються в зростаючий осад, утворюючи наноконпозиційні матеріали. Такий метод модифікації нікелевих покриттів вигідно відрізняється від традиційного одержання композиційних покриттів із суспензій тим, що відсутні перемішування електроліту і значне агрегування дисперсної фази в розчині. Застосування метилсульфонатного електроліту для осадження композитів на основі нікелю має великі перспективи у зв'язку з високою розчинністю метилсульфонатних солей допованих елементів та можливістю проведення електролізу в достатньо кислих розчинах (до рН = -0,5), в яких можливе використання сполук титан(IV) в розчинному стані.

5. Встановлено, що при сумісному електроосадженні нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту утворення фосфору відбувається в результаті електрохімічного відновлення гіпофосфіт-аніонів безпосередньо до атомарного фосфору і при диспропорціонуванні гіпофосфіт-аніонів на каталітично активній поверхні нікелевого катода. Перенапруження виділення нікелю в сплав Ni-P в метилсульфонатному електроліті зменшується порівняно з чистим нікелем на величину до 100 мВ, що може бути пов'язано зі збільшенням концентрації електроактивних гідроксокомплексів нікелю в приелектродному шарі в результаті підвищення його рН, викликаного перебігом реакцій утворення фосфору з гіпофосфіт-аніонів.

6. Встановлено, що у металів родини феруму, одержаних із метилсульфонатного електроліту, розмір кристалітів менший, а густина дислокацій більша на 15–20 % порівняно з осадами, одержаними із сульфатного електроліту. Це пов'язано з тим, що при електролізі в метилсульфонатному електроліті в приелектродному шарі утворюється більша кількість оксидно-гідроксидних сполук осаджуваного металу, що потрапляють в осади. Показано, що сульфурвмісні органічні сполуки впливають на структуру осадів, одержаних із метилсульфонатного електроліту, зменшуючи розмір кристалітів в два рази і

збільшуючи густину дислокацій в 4–5 разів, що призводить до суттєвих знижень внутрішніх напружень і збільшення мікротвердості покриттів. Встановлено, що сульфурвмісні добавки, які використовуються при нікелюванні, значно слабше впливають на структуру та властивості кобальтових покриттів. Запропоновано принцип керування властивостями покриттів металами родини феруму, який полягає в тому, що в електроліт вводяться такі сульфурвмісні органічні сполуки, які забезпечують вбудовування сульфуру в кристалічну решітку металу або потрапляння певної кількості продуктів розкладу в його міжкристалічний простір.

7. Встановлено, що мікротвердість і внутрішні напруження електролітичних сплавів Ni-Co, одержаних із метилсульфонатних електролітів, понад 30 % вищі ніж у осадів, одержаних із сульфатних електролітів, що пов'язано із відмінністю ступеню спотворення їх кристалічних решіток. Слабкі буферні властивості метилсульфонатного електроліту порівняно з сульфатним електролітом обумовлюють утворення в приелектродному шарі більшої кількості гідроксидних сполук, що вбудовуються в катодний осад і впливають на його структуру. Показано, що введення натрій сахаринату в метилсульфонатний електроліт осадження сплаву Ni-Fe сприяє зниженню внутрішніх напружень до 2–8 МПа та підвищенню мікротвердості осадів. Елімінування внутрішніх напружень забезпечує зниження коерцитивної сили плівок Ni-Fe до 4 Е, що збільшує їх цінність в якості магнітом'якого матеріалу.

8. Для підвищення фотокаталітичної активності композиту Ni-TiO₂ в десять разів запропоновано наносити фотокаталізатор на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею. Ефект підвищення питомої поверхні матриці досягається шляхом електроосадження нікелю із суспензійного метилсульфонатного електроліту, що містить в якості дисперсної фази 0,1–0,5 г/л карбонільного нікелевого порошку.

9. Встановлено, що нанокompозити Ni/TiO₂, одержані із істинних метилсульфонатних розчинів, проявляють в десять разів вищу фотокаталітичну активність порівняно із композитами, осадженими із суспензійного електроліту. Показано, що нанокompозити Ni/Se мають підвищену мікротвердість і проявляють електрокаталітичні властивості по відношенню до реакції виділення водню.

10. Встановлено, що покриття Ni-P, осаджені із метилсульфонатного електроліту, містять менше фосфору, ніж нанесені із сульфатного електроліту, за інших однакових умов. Причому, їх ступінь блиску (30–40 %) і внутрішні напруження (270–380 МПа) вище, а мікротвердість (близько 500 кг/мм²) не поступається покриттям, осадженим із сульфатного електроліту. Такі осади можуть бути успішно використані в електронній промисловості, оскільки мають більшу здатність до пайки. Парамагнітні властивості одержуваних покриттів можуть бути використані при створенні магнітних екранів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Скар, И. В. Получение никелевых гальванопокрытий из сульфатных и метансульфоновых электролитов / И. В. Скар, Ю. Е. Скар, Ф. И. Данилов // Вісник НТУ "ХП". – 2008. – № 32. – С. 147–153. *(Особистий внесок здобувача: узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)*
2. Скар, И. В. Закономерности электроосаждения никелевых гальванопокрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок / И. В. Скар, Ю. Е. Скар, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С. 156–159. *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів.)*
3. Скар, І. Роль сульфурвмісних органічних добавок у електроосажденні малонапружених нікелевих покриттів із метансульфонової електролітів / І. Скар, О. Баскевич, Ю. Скар, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – № 8. – С. 295–300. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів.)*
4. Данилов, Ф. И. Электроосаждение блестящих покрытий сплавом никель-железо / Ф. И. Данилов, И. В. Скар, Ю. Е. Скар, В. М. Вакуленко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 1. – С. 11–15. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів.)*
5. Скар, И. В. Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов / И. В. Скар, А. С. Баскевич, Ю. Е. Скар // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 183–185. *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів.)*
6. Danilov, F. I. Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte / F. I. Danilov, I. V. Sknar and Yu. E. Sknar // Russian Journal of Electrochemistry. – 2011. – Vol. 47, № 9. – P. 1035–1042. *(Особистий внесок здобувача: запропоновано механізм електровідновлення іонів нікелю(II) та розроблено кінетичну модель цього процесу, підготовлено рукопис.)*
7. Данилов, Ф. И. Технология электроосаждения блестящих гальванопокрытий сплавом Ni-Fe из метансульфоновых электролитов / Ф. И. Данилов, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – № 4. – С. 29–33. *(Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено узагальнення результатів, запропоновано композицію органічних добавок для нанесення блискучих покриттів сплавом Ni-Fe із метилсульфонатних електролітів та вирішено задачу з організації анодного процесу, підготовлено рукопис.)*
8. Скар, Ю. Электроосаждения сплаву Ni-Co із метилсульфонатного електроліту / Ю. Скар, Т. Бутиріна, І. Ткач, О. Баскевич, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 9. – С. 520–522. *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)*
9. Скар, И. В. Электроосаждение покрытий сплава Ni-Fe из метансульфонатных электролитов в присутствии серосодержащих органических веществ / И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Вопросы химии и химической технологии. –

2012. – №. 6. – С. 135–137. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, визначення впливу сульфурвмісних органічних речовин на кінетику електровідновлення іонів нікелю(II) та іонів феруму(II) в сплав, підготовка рукопису.*)

10. Данилов, Ф. И. Влияние специальных серосодержащих органических добавок на структуру и свойства гальванопокрытий сплавом Ni-Fe, полученных из метансульфонатных электролитов / Ф. И. Данилов, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. С. Баскевич // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №. 2. – С. 127–130. (*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено узагальнення результатів, встановлено зв'язок внутрішніх напружень покриттів сплавом Ni-Fe зі змінами структури осадів.*)

11. Danilov, F. I. Electroplating of Ni-Fe Alloys from Methanesulfonate Electrolytes / F. I. Danilov, I. V. Sknar and Yu. E. Sknar // Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. – Vol. 50, № 3. – P. 293–296. (*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено узагальнення результатів, запропоновані гіпотези відносно природи електроактивних частинок та механізму сумісного електроосадження нікелю та феруму.*)

12. Danilov, F. I. Ni-Co Alloy Coatings Obtained from Methanesulfonate Electrolytes / F. I. Danilov, I. G. Tkach, I. V. Sknar, Yu. E. Sknar // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol. 50, № 5. – P. 639–642. (*Особистий внесок здобувача: встановлено зв'язок складу і морфології покриттів сплавами Ni-Co з фізико-хімічними властивостями одержаних матеріалів, підготовлено рукопис.*)

13. Данилов, Ф. Новітні технології нанесення наноструктурованих гальванопокриттів на основі перехідних металів / Ф. Данилов, В. Проценко, Ю. Скар, О. Васильєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – № 10. – С. 209–214. (*Особистий внесок здобувача: встановлено характер впливу умов електролізу на склад та мікротвердість композитів Ni/Ce та сплаву Ni-Co, осаджених із метилсульфонатних електролітів, підготовлено рукопис.*)

14. Скар, Ю. Є. Електроосадження нікелевих захисно-декоративних покриттів із метилсульфонатних електролітів / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, Н. В. Аміруллоєва. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – № 10. – С. 289–292. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, встановлення характеру впливу сульфурвмісних органічних добавок на ступінь блиску та мікротвердість нікелевих покриттів, підготовка рукопису.*)

15. Данилов, Ф. И. Электрохимический синтез и свойства композиционных покрытий на основе переходных металлов / Ф. И. Данилов, В. С. Проценко, Ю. Е. Скар // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 2 (100). – С. 25–45. (*Особистий внесок здобувача: встановлено характер впливу дисперсної фази на мікротвердість композитів Ni/Ce та Ni-ZrO₂ від вмісту неметалевих частинок в покриттях та розроблено математичну модель формування композитів.*)

16. Danilov, F. I. Electrodeposition of Nickel Based Nanocomposite Coatings from Cerium(III)-Ion Containing Methanesulfonate Electrolytes / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, I. G. Tkach, and I. V. Sknar // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51, №. 4. – P. 294–298. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано реакційну схему утворення дисперсної фази в метилсульфонатному електроліті електроосадження*

покриттів Ni/Ce та проведено експериментальні дослідження впливу концентрації іонів церію(III) на мікротвердість одержуваних композитів, підготовлено рукопис.)

17. 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 (103). – С. 12–16. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)

18. 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, and I. G. Tkach // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – Vol. 51, № 5. – P. 812–816. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, визначення впливу складу електроліту та умов електролізу на структуру, фізико-хімічні та магнітні властивості покриттів сплавом Ni-Co, одержаних із сульфатних і метилсульфонатних електролітів, підготовка рукопису.)

19. Sknar, Yu. E. Influence of methylsulfonate anions on the structure of electrolytic cobalt coatings / Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar, F. I. Danylov // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, № 3. – P. 396–401. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів.)

20. 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. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – № 5–6 (109). – С. 15–19. (Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)

21. Danilov, F. I. Kinetics of Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings from Methanesulfonate Electrolytes / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, and I. V. Sknar // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 5. – P. 494–499. (Особистий внесок здобувача: запропоновано механізм формування композиційних покриттів та розроблено математичну модель, що описує інкорпорацію дисперсної фази в металеву матрицю, підготовлено рукопис.)

22. Sknar, Yu. E. Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposites from Methanesulfonate Electrolytes / Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar, F. I. Danylov // Materials Science. – 2016. – Vol. 51, № 6. – P. 877–884. (Особистий внесок здобувача: встановлено закономірності формування нанокompозиту Ni-ZrO₂ та показані перспективи застосування метилсульфонатного електроліту для осадження таких покриттів, підготовлено рукопис.)

23. Жигалова, О. Нанесення гальванопокриттів Ni-P із метилсульфонатного електроліту / О. Жигалова, Ю. Скар, І. Скар // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – № 11. – С. 167–170. (Особистий внесок здобувача: встановлено характер впливу концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму електроосадження на склад та мікротвердість осадів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, підготовлено рукопис.)

24. Sknar, Yu. E. Characteristics of electrodeposition of Ni and Ni-P alloys from methanesulfonate electrolytes / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 423. – P. 340–348. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)*

25. 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, № 3. – P. 469–475. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів, запропоновано механізм формування композиту Ni-TiO₂ та виявлено характер впливу дисперсної фази на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості покриттів, підготовлено рукопис.)*

26. Sknar, Yu. E. Photocatalytic activity of Ni-TiO₂ composites electrodeposited on the nickel extended surface matrix / Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, O. O. Savchuk, A. A. Bezik, F. I. Danilov // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2017. – Vol. 6. – P. 50–56. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, запропоновано механізм формування композиту Ni-TiO₂ та виявлено характер впливу дисперсної фази на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості покриттів, підготовка рукопису.)*

27. Sknar, Yu. E. Electrolytic Codeposition of Nickel and Phosphorus from Methanesulfonate Electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, and F. I. Danilov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54, № 2. – P. 125–130. *(Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено узагальнення результатів, запропоновано механізм електроосадження сплаву Ni-P та виявлено характер впливу реакцій утворення фосфору на кінетику виділення нікелю в сплав, підготовлено рукопис.)*

28. Пат. 88743 Україна, МПК C25D 3/12. Електроліт для електрохімічного нанесення нікелевих покриттів / Скар І. В., Скар Ю. Є., Данилов Ф. Й. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2008 10258 ; заявл. 11.08.2008 ; опубл. 10.11.2009, Бюл. №21. – 4 с. *(Особистий внесок здобувача: обґрунтовано використання ненасичених сульфурвмісних органічних речовин для зниження внутрішніх напружень нікелевих покриттів, осаджених із метилсульфонатного електроліту, запропоновано формулу винаходу.)*

29. Пат. 92972 Україна, МПК C25D 3/56. Електроліт для електрохімічного нанесення блискучих нікель-залізних покриттів / Скар І. В., Скар Ю. Є., Данилов Ф. Й. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2009 05164 ; заявл. 25.05.2009 ; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24. – 4 с. *(Особистий внесок здобувача: встановлено вплив умов електролізу на ступінь блиску покриттів сплавом Ni-Fe, електроосаджених із метилсульфонатних електролітів за присутності поверхнево-активних речовин, запропоновано формулу винаходу.)*

30. Пат. 108959 Україна, МПК (2006.01) C25D 3/56. Електроліт для електрохімічного нанесення нікель-кобальтових покриттів / Скар І. В., Скар Ю. Є., Данилов Ф. Й., Ткач І. Г., Бутиріна Т. Є. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 05267 ; заявл. 19.05.2014 ; опубл. 25.06.2015, Бюл. № 12. – 4 с. *(Особистий внесок здобувача: досліджено вплив режимів електролізу на мікротвердість покриттів сплавом Ni-Co, запропоновано формулу винаходу.)*

31. Пат. 109761 Україна, МПК (2006.01) С25Д 3/56. Електроліт для електрохімічного нанесення наноконпозиційних покриттів нікель-цирконію діоксид / Данилов Ф. Й., Аміруллоєва Н. В., Скар Ю. Є., Скар І. В. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 13662 ; заявл. 19.12.2014 ; опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18. – 4 с. *(Особистий внесок здобувача: досліджено вплив режимів електролізу на мікротвердість покриттів сплавом Ni-ZrO₂, запропоновано формулу винаходу.)*

32. Zhigalova, O. O. Hard and decorative Ni-P coatings electrodeposited from hthe metanesulfonate electrolyte / O. O. Zhigalova, Y. E. Sknar, I. V. Sknar // Promising materials and processes in applied electrochemistry : monograph – Kiev : KNUTD, 2016. – Part. – 102–106. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.)*

33. 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: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.)*

34. Скар, Ю. Е. Закономерности электроосаждения металлов семейства железа и сплавов на их основе из метансульфонатных электролитов / Ю. Е. Скар, Ф. И. Данилов // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво : збірник наукових праць. – Харків : НТУ “ХП”, 2015. – С. 97. *(Особистий внесок здобувача: сформульовано основні положення, що покладені в основу механізмів електроосадження металів родини феруму та сплавів на їх основі, встановлено відмінності в структурі та властивостях таких покриттів, одержаних із метилсульфонатних та сульфатних електролітів, підготовлено рукопис.)*

35. Скар, Ю. Е. Структура и свойства покрытий сплавом Ni-Co, электроосажденных из метансульфонатных электролитов в присутствии серосодержащих ПАВ / Ю. Е. Скар, И. Г. Ткач, И. В. Скар, Т. Е. Бутырина // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво : збірник наукових праць. – Харків : НТУ “ХП”, 2015. – С. 120. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив структури покриттів сплавами Ni-Co, одержаних із метилсульфонатного електроліту, на їх властивості, підготовлено рукопис.)*

36. Жигалова, А. А. Кинетика совместного электровосстановления ионов никеля и гипофосфит-ионов в метансульфонатном электролите / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // Химическая термодинамика и кинетика: сборник научных трудов Шестой Международной научной конференции. (Россия, Тверь, 30 мая–3 июня 2016 г.). – Россия, Тверь : Тверской государственный университет, 2016. – С. 99–100. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив реакцій утворення фосфору із гіпофосфит-аніону на кінетику виділення нікелю в сплав Ni-P, підготовлені тези доповідей.)*

37. Савчук, Олександра. Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO₂ / Олександра Савчук, Ірина Скар, Юрій Скар, Фелікс Данилов // Прикладні аспекти електрохімічного аналізу : збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії та VI Науково-практичного семінару студентів, аспірантів і молодих учених. (Львів, 4–7 червня 2018 р.). – Львів, 2018. – Ч. 1. – С. 54–56. *(Особистий*

внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проаналізовано фотокаталітичну активність композитів Ni-TiO₂, одержаних із суспензійних та істинних електролітів на гладенькій та розвиненій поверхні, проведена обробка і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)

38. Скар, І. В. Особливості електроосадження нікелю із метансульфонової електролітів / І. В. Скар, Т. Є. Бутиріна, Ю. Є. Скар // I Міжнародна (III Всеукраїнська) конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : збірка тез доповідей. (Київ, 23–25 квітня 2008 р.). – Київ, 2008. – С. 124. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

39. Данилов, Ф. И. Полифункциональные гальванопокрытия никелем и сплавом никель-железо, полученные из метансульфоносовых электролитов / Ф. И. Данилов, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Прикладная физическая химия и нанохимия : тезисы докладов Международной конференции. (Судак, 10–14 октября 2009 г.). – Судак, 2009. – С. 123. *(Особистий внесок здобувача: визначено перспективні напрямки застосування покриттів нікелем та нікель-залізо, осаджених із метилсульфонатних електролітів, підготовлені тези доповідей.)*

40. Скар, І. В. Влияние аллилсульфоната натрия на электроосаждение никеля из метансульфоносовых электролитов / И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 20–22 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ, 2011. – Т. 1. – С. 143. *(Особистий внесок здобувача: узагальнено експериментальні дані, сформульовано висновки.)*

41. Ткач, І. Г. Метилсульфонатні електроліти для електроосадження сплавів Ni-Co / І. Г. Ткач, Т. Є. Бутиріна, Ю. Є. Скар, О. С. Баскевич // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : збірка тез. (Харків, 17–19 квітня 2012 р.). – Харків, 2012. – С. 62. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.)*

42. Грунт, Т. В. Кобальтові гальванопокрытия, одержані із метилсульфонатних електролітів / Т. В. Грунт, Т. Є. Бутиріна, Ю. Є. Скар, О. С. Баскевич // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : збірка тез. (Харків, 17–19 квітня 2012 р.). – Харків, 2012. – С. 72. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

43. Грунт, Т. В. Электроосаждения кобальтовых гальванопокрытий із метилсульфонатних електролітів / Т. В. Грунт, А. Л. Сопронюк, Т. Є. Бутиріна, Ю. Є. Скар // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : тези доповідей. (Дніпропетровськ, 25–27 квітня 2012 р.). – Дніпропетровськ, 2012. – С. 39. *(Особистий внесок здобувача: проведено порівняльний аналіз структури та властивостей кобальтових осадів, одержаних із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

44. Ткач, І. Г. Вплив аніонного складу електроліту на структуру і властивості гальванопокриттів сплавом Ni-Co / І. Г. Ткач, Т. Є. Бутиріна, Ю. Є. Скар, О. С. Баскевич // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : тези доповідей. (Дніпропетровськ, 25–27 квітня 2012 р.). – Дніпропетровськ, 2012. – С. 55. *(Особистий внесок здобувача: проаналізовано вплив аніонного складу електроліту на кристалічну структуру та мікротвердість покриттів сплавами Ni-Co, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

45. Надеждин Ю. Л. Дослідження фізико-хімічних властивостей сплавів Ni-Co, отриманих електроосадженням з метилсульфонатних електролітів / Ю. Л. Надеждин, Ю. Є. Скар, О. С. Баскевич // The problems and prospects of railway transport development : proceedings of 72 International scientific and practical conference. (Dnepropetrovsk, 19.04–20.04.2012.). – Dnepropetrovsk, 2012. – С. 267–268. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.)*

46. Ткач, І. Г. Електроосадження сплаву Ni-Co / І. Г. Ткач, Ю. Є. Скар, Л. В. Клейно // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 24–26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 195. *(Особистий внесок здобувача: встановлено вплив умов електролізу на вміст кобальту в покриттях сплавами Ni-Co, одержаних із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, проведено узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

47. Скар, Ю. Є. Електроосадження покриттів сплавом Ni-Fe / Ю. Є. Скар, І. В. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 24–26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 194. *(Особистий внесок здобувача: запропоновано механізм електроосадження сплаву Ni-Fe, підготовлені тези доповідей.)*

48. Amirulloeva, N. V. Electrolytic nanocomposite coatings Ni-ZrO₂ / N. V. Amirulloeva, Y. E. Sknar // Applied physico-inorganic chemistry : the collection of works of II International conference. (Sevastopol, 23–26 september 2013). – Simferopol : DIP, 2013. – P. 201. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.)*

49. Ткач, І. Г. Електролітичні осади Ni-Co, одержані із метилсульфонатних електролітів / І. Г. Ткач, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : збірка тез доповідей. (Київ, 9–11 квітня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 112. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив умов електролізу на властивості покриттів сплавом Ni-Co, одержаних із метилсульфонатних електролітів, підготовлені тези доповідей.)*

50. Ткач, І. Г. Церійвмісні наноккомпозити нікелю, одержані із метилсульфонатних електролітів / І. Г. Ткач, Ю.Є. Скар, І. В. Скар // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : збірка праць. (Харків, 14–18 квітня 2014 р.). – Харків : Експозив, 2014. – С. 49. *(Особистий внесок здобувача: визначено характер впливу умов електролізу на вміст церійвмісної дисперсної фази в композитах Ni/Se, осаджених із метилсульфонатного електроліту.)*

51. Ткач, І. Г. Вплив сульфурвмісних органічних добавок на фізико-хімічні властивості електролітичних сплавів Ni-Co, одержаних із метилсульфонатних електролітів / І. Г. Ткач, І. В. Скар, Ю. Є. Скар // Хімічні Каразінські читання – 2014 : тези доповідей VI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів. (Харків, 22–24 квітня 2014 р.). – Харків, 2014. – С. 282. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив складу електроліту на внутрішні напруження покриттів сплавом Ni-Co, підготовлені тези доповідей.)*

52. Ткач, Ірина. Наноккомпозити на основі нікелю, одержані із метилсульфонатних електролітів / Ірина Ткач, Юрій Скар, Наталя Аміруллоєва, Ірина Скар // Актуальні проблеми хімії і хімічної технології : матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції. (Київ, 20–21 листопада 2014 р.). – Київ : Національний університет харчових технологій, 2014. – С. 42–43. *(Особистий внесок здобувача: встановлено природу дисперсної фази, що утворюється в приелектродному шарі при електроосажденні наноккомпозитів із істинних розчинів, підготовлені тези доповідей.)*

53. Стельвага, О. А. Вплив сахаринату натрію на властивості сплавів Ni-Co, електроосаджених із метилсульфонатного електроліту / О. А. Стельвага, І. В. Скар, І. Г. Ткач, Ю. Є. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 36. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив складу електроліту на ступінь блиску та мікротвердість покриттів сплавом Ni-Co, підготовлені тези доповідей.)*

54. Сорокіна, М. В. Вплив сульфурвмісних органічних ПАР на склад гальванопокриттів Ni-Co / М. В. Сорокіна, Ю. Є. Скар, І. Г. Ткач, І. В. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 37. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив складу електроліту на склад покриттів сплавом Ni-Co, підготовлені тези доповідей.)*

55. Баскевич, О. С. Вплив сульфурвмісних органічних речовин на структуру осадів Ni-Co, електроосаджених із метилсульфонатних електролітів / О. С. Баскевич, І. Г. Ткач, І. В. Скар, Ю. Є. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 38. *(Особистий внесок здобувача: визначено фактори впливу на структуру покриттів сплавом Ni-Co, осаджених із метилсульфонатних електролітів, підготовлені тези доповідей.)*

56. Ткач, І. Г. Вплив типу електроліту на структуру та властивості сплаву Ni-Co / І. Г. Ткач, Ю. Є. Скар, І. В. Скар, Т. Є. Бутиріна // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 39. *(Особистий внесок здобувача: проведено порівняльний аналіз структури та властивостей покриттів сплавом Ni-Co, одержаних із метилсульфонатних та сульфатних електролітів, підготовлені тези доповідей.)*

57. Rublova, Yelyzaveta D. Nanocomposite coatings Ni-ZrO₂. / Yelyzaveta D. Rublova, Natalia V. Amirulloeva, Yurii E. Sknar // ChemSession'15 : streszenia XII Warszawskie Seminarium Doktorantow Chemikow. (Poland, Warszawa, 8 maja 2015). – Poland, Warszawa, 2015. – P. 175. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

58. Жигалова, А. А. Закономерности совместного электроосаждения никель-кобальтовых сплавов / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скнар, И. В. Скнар // Хімічні Каразінські читання–2015 : тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів. (Харків, 20–22 квітня 2015 р.). – Харків, 2015.– С. 137. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

59. Жигалова, О. О. Сумісне електровідновлення іонів нікелю(II) та кобальту(II) / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 110. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, встановлено особливості кінетики електроосадження сплаву Ni-Co, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

60. Жигалова, О. О. Кінетика сумісного електровідновлення іонів Ni(II) та Co(II) із метилсульфонатних електролітів / О. О. Жигалова, Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю : матеріали конференції. (Дніпропетровськ, 19–21 травня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 32. (*Особистий внесок здобувача: одержано вольтамперограми електроосадження сплаву Ni-Co, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

61. Могила, Т. О. Визначення вмісту фосфору в електролітичних композитах Ni-P / Т. О. Могила, Н. В. Аміруллоєва, Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 20. (*Особистий внесок здобувача: розробка методики визначення вмісту фосфору в гальванопокриттях Ni-P фотокolorиметричним методом, підготовка тез доповідей.*)

62. Зволінська, Г. І. Електроосадження нанокompозитів Ni-ZrO₂ / Г. І. Зволінська, Ю. Є. Скнар, Н. В. Аміруллоєва, І. В. Скнар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 56. (*Особистий внесок здобувача: встановлені особливості кінетики інкорпорації дисперсної фази в металеву матрицю композитів Ni-ZrO₂, підготовлені тези доповідей.*)

63. Бутиріна, Т. Є. Електроосадження нанокompозиційних покриттів Ni-Ce / Т. Є. Бутиріна, І. Г. Ткач, Ю. Є. Скнар, І. В. Скнар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). –

Дніпропетровськ, 2015. – С. 57. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

64. 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 // Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи : збірка доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції. (Одеса, 9–13 листопада 2015 р.). – Одеса, 2015. – С. 185–188. *(Особистий внесок здобувача: встановлено вплив густини струму на мікротвердість, внутрішні напруження та ступінь блиску покриттів Ni-P, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

65. Скар, Ю. Є. Структура та властивості кобальтових покриттів, електроосаджених із метилсульфонатних електролітів / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. С. Баскевич // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 109. *(Особистий внесок здобувача: визначено головні відмінності метилсульфонатного та сульфатного електролітів, що обумовлюють різний фазовий склад, структурні та фізико-хімічні характеристики покриттів кобальтом, підготовлені тези доповідей.)*

66. Жигалова, А. А. Магнитные свойства электролитических сплавов кобальта с никелем, полученных из разных типов электролитов / А. А. Жигалова, И. В. Скар, А. С. Асеев, В. Н. Самофалов, Ю. Е. Скар // Фізичні явища в твердих тілах : матеріали XII Міжнародної конференції. (Харків, 1–4 грудня 2015 р.). – Харків, 2015. – С. 75. *(Особистий внесок здобувача: визначено структурні зміни, що відповідають за підвищені магнітні характеристики покриттів сплавом Ni-Co, осаджених із метилсульфонатних електролітів, підготовлені тези доповідей.)*

67. Аміруллоєва, Н. В. Композиційні електрохімічні покриття Ni-ZrO₂ / Н. В. Аміруллоєва, Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. С. Баскевич // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 72. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив агрегативної стійкості частинок ZrO₂ на вміст дисперсної фази в одержуваних композитах Ni-ZrO₂ та їх фізико-хімічні властивості, підготовлені тези доповідей.)*

68. Скар, Ю. Є. Властивості покриттів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Жигалова // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. (Вінниця, 29–30 березня 2016 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. – С. 161. *(Особистий внесок здобувача: проаналізовано вплив фосфору на морфологію та структуру осадів Ni-P, одержаних із метилсульфонатного електроліту, підготовлені тези доповідей.)*

69. 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 // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю.

(Вінниця, 29–30 березня 2016 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. – С. 137. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об’єктів дослідження, встановлено механізм утворення фосфору при електроосажденні покриттів Ni-P, підготовлені тези доповідей.)*

70. Скар, І. В. Вплив концентрації натрій гіпофосфіту та густини струму на вміст в покритті Ni-P / І. В. Скар, Ю. Є. Скар, О. О Жигалова // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей Дев’ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. (Вінниця, 29–30 березня 2016 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. – С. 160. *(Особистий внесок здобувача: визначено вплив умов електролізу на вміст фосфору в осадах Ni-P, підготовлені тези доповідей.)*

71. Жигалова, А. А. Физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, осажденных из метансульфонатного электролита / А. А. Жигалова, Ю. Е. Скар, И. В. Скар // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : збірка праць. (Харків, 11–13 травня 2016 р.). – Харків : ТО Ексклюзив, 2016. – С. 40. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об’єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів.)*

72. Жигалова, О. О. Синтез високофункціональних гальванопокриттів сплавом Ni-P / О. О. Жигалова, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. О. Безик // Науково-практичні розробки молодих учених на сучасному етапі розвитку хімічних технологій : тези доповідей III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів. (Херсон, 12 травня 2016 р.). – Херсон, 2016. – С. 23–25. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів.)*

73. 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 // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы Международной научно-технической конференции / И. В. Войтов (гл. ред.). (Беларусь, Минск, 24–25 ноября 2016 г.). – Беларусь, Минск : УО “Белорусский государственный технологический университет”, 2016. – С. 100–102. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об’єктів дослідження, встановлено вплив умов електролізу на внутрішні напруження та ступінь блиску покриттів Ni-P, проведена обробка і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

74. 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 // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей Десятої Української конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. (Вінниця, 27–29 березня 2017 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2017 р. – С. 189. *(Особистий внесок здобувача: проаналізовано вплив рН та природи електроліту на вміст фосфору в осадах Ni-P та їх кристалічну структуру, підготовлені тези доповідей.)*

75. Савчук, А. А. Влияние рН метансульфонатного электролита на свойства гальванопокрытий сплавом Ni-P / А. А. Савчук, Ю. Е. Скар, И. В. Скар, А. А. Безик // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей Десятої Української конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною

участю. (Вінниця, 27–29 березня 2017 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2017. – С. 223. *(Особистий внесок здобувача: проаналізовано вплив рН та природи електроліту на ступінь блиску та мікротвердість покриттів Ni-P, підготовлені тези доповідей.)*

76. Безик, А. О. Властивості покриттів Ni/Se, осаджених із метилсульфонатного електроліту / А. О. Безик, О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції. (Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). – Дніпро, 2017. – Т. II. – С. 41. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.)*

77. Савчук, А. А. Состав и свойства электроосажденных композитов Ni-TiO₂, полученных из метансульфонатного электролита / А. А. Савчук, И. В. Скар, Ю. Е. Скар // Химическая термодинамика и кинетика : сборник докладов Седьмой Международной научной конференции. (Россия, Великий Новгород, 9 мая–2 июня 2017 г.). – Россия, Великий Новгород, 2017. – С. 250–251. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

78. Скар, І. В. Вплив умов електроосадження композитів Ni-TiO₂ із метилсульфонатного електроліту на їх склад / І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. А. Савчук // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей Десятої Української конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. (Вінниця, 27–29 березня 2017 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2017. – С. 227. *(Особистий внесок здобувача: обґрунтовано спосіб попередньої обробки суспензійного електроліту перед нанесенням покриттів композитами Ni-TiO₂, підготовлені тези доповідей.)*

79. Савчук, О. О. Методика визначення іонів Се(III) в метилсульфонатному електроліті / О. О. Савчук, Ю. Є. Скар, І. В. Скар // Хімія та сучасні технології : тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції. (Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). – Дніпро, 2017. – Т. IV. – С. 32. *(Особистий внесок здобувача: розробка методики визначення вмісту іонів Се(III) в метилсульфонатному електроліті, підготовка тез доповідей.)*

80. Савчук, О. О. Електроосадження нанокompозитів Ni-TiO₂, одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю Ti(IV) / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар, А. О. Безик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії : збірка праць. (Харків, 2–4 травня 2018 р.). – Харків, 2018. – С. 54. *(Особистий внесок здобувача: обґрунтовано вибір складу електроліту, підготовлені тези доповідей.)*

81. Скар, Ю. Є. Електроосадження композитів Ni-TiO₂ із метилсульфонатного електроліту, що містить водорозчинну сіль титану(IV) / Ю. Є. Скар, І. В. Скар, О. О. Савчук, А. О. Безик // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. (Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2018. – С. 214. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, підготовлені тези доповідей.)*

82. Скар, І. В. Електроосадження покриттів Ni-TiO₂ із метилсульфонатного електроліту за присутності водорозчинних солей титану(IV) та іонів купруму(II) / І. В. Скар, Ю. Є. Скар // Хімічні проблеми

сьогодення : збірник тез доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. (Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). – Вінниця: ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2018. – С. 268. *(Особистий внесок здобувача: проведено обробку та узагальнення результатів.)*

83. Безик, А. О. Каталітична активність композитів Ni/Ce, одержаних із метилсульфонатного електроліту з водорозчинною сіллю 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 : збірка праць. (Харків, 2–4 травня 2018 р.). – Харків, 2018. – С. 45. *(Особистий внесок здобувача: визначено електрокаталітичну активність композитів Ni/Ce, проведена обробка і узагальнення результатів.)*

84. Савчук, О. О. Фотокаталітична активність нанокмполитів Ni-TiO₂, одержаних на нікелевій матриці / О. О. Савчук, І. В. Скар, Ю. Є. Скар // Хімічні проблеми сьогодення : збірник тез доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. (Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). – Вінниця : ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2018. – С. 210. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об’єктів дослідження, запропоновано спосіб збільшення фотокаталітичної активності нанокмполитів Ni-TiO₂, проведена обробка і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)*

АНОТАЦІЯ

Скар Ю. Є. Електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія (102 – хімія). – ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпро, 2019.

Дисертацію присвячено встановленню загальних закономірностей електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту, впливу складу електроліту та параметрів електролізу на їх склад, структуру, фізико-хімічні властивості та розробці узагальнюючих принципів цілеспрямованої дії на основні фактори електроосадження таких покриттів.

Виявлені кінетичні закономірності електровідновлення іонів металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів на твердому та ртутному електродах. З’ясовано, що електроактивними частинками в області низьких потенціалів переважно є гідроксокомплекси металів, а в області високих потенціалів – аквакомплекси металів. Запропоновано механізм електровідновлення іонів металів родини феруму, який адекватно описує експериментальні дані. Встановлено загальні закономірності співосадження металів родини феруму, які знаходять адекватне пояснення за умови, що електроактивними частинками в цьому процесі є гідроксокомплекси відповідних металів. Запропоновано механізм формування композиційних покриттів, який враховує різну швидкість електроосадження металевої матриці на вільній і на умовно зайнятій частинками поверхні електрода.

Визначено реакційну схему утворення фосфору при електроосажденні сплаву Ni-P із метилсульфонатного електроліту. Встановлено, що підвищення рН приелектродного шару внаслідок перебігу реакцій утворення фосфору призводить до збільшення концентрації електроактивних гідроксокомплексів нікелю і зниження перенапруження виділення нікелю в сплав порівняно із чистим металом. Запропоновано спосіб одержання нанокompозитів із істинних метилсульфонатних електролітів, що містять іони полівалентних металів, в якому утворення оксидно-гідроксидної дисперсної фази наномасштабного розміру відбувається безпосередньо під час електролізу при підвищенні рН приелектродного шару.

Ключові слова: електрохімічна кінетика, сумісне електровідновлення, механізм, електроосадження, метали родини феруму, метилсульфонатний електроліт, сплави, композити, фізико-хімічні властивості

АННОТАЦІЯ

Скнар Ю. Е. Электроосаждение металлов семейства железа, сплавов и композитов на их основе из метансульфонатного электролита. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (102 – химия). – ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепро, 2019.

Диссертация посвящена установлению общих закономерностей электроосаждения металлов семейства железа, сплавов и композитов на их основе из метансульфонатного электролита, влияния состава электролита и параметров электролиза на их состав, структуру, физико-химические свойства и разработке обобщающих принципов целенаправленного действия на основные факторы электроосаждения таких покрытий.

Выявлены кинетические закономерности электровосстановления ионов металлов семейства железа из метансульфонатного электролита на твердом и ртутном электродах. Установлено, что электроактивными частицами в области низких потенциалов преимущественно являются гидроксокомплексы металлов, а в области высоких потенциалов – аквакомплексы металлов. Предложен механизм электровосстановления ионов металлов семейства железа, который адекватно описывает экспериментальные данные. Установлены общие закономерности соосаждения металлов семейства железа, которые находят адекватное объяснение при условии, что электроактивными частицами в этом случае являются гидроксокомплексы соответствующих металлов. Предложен механизм формирования композиционных покрытий, который учитывает отличие в скорости электроосаждения металлической матрицы на свободной и условно занятой частицами поверхности электрода. Установлена реакционная схема образования фосфора при электроосаждении сплава Ni-P из метансульфонатного электролита. Установлено, что повышение рН приелектродного слоя вследствие протекания реакций образования фосфора приводит к увеличению концентрации электроактивных гидроксокомплекс

никеля и снижению перенапряжения выделения никеля в сплав в сравнении с чистым металлом. Предложен способ получения нанокompозитов из истинных метансульфонатных электролитов, содержащих ионы поливалентных металлов. Образование оксидно-гидроксидной дисперсной фазы наномасштабного размера в таких системах происходит непосредственно во время электролиза при повышении рН приэлектродного слоя.

Разработаны метансульфонатные электролиты никелирования, кобальтирования, нанесения сплавов Ni-Co и Ni-Fe, которые обеспечивают осаждение покрытий с внутренними напряжениями от 2 до 25 МПа, микротвердостью 300–500 кг/мм² и высокой степенью блеска. Электроосаждение сплава Ni-Co из разработанного метансульфонатного электролита позволяет осаждать покрытия с содержанием кобальта 42–44 % масс., которые характеризуются повышенной коэрцитивной силой (около 30 Е). Разработаны метансульфонатные электролиты для получения магнитомягких пленок Ni-Fe и парамагнитных покрытий Ni-P.

Ключевые слова: электрохимическая кинетика, совместное электровосстановление, механизм, электроосаждение, металлы семейства железа, метансульфонатный электролит, сплавы, композиты, физико-химические свойства

SUMMARY

Skнар Yu. Ye. Electrodeposition of iron group metals, iron group-based alloys and composites from methanesulfonate electrolyte. – Research Qualification Work printed as a manuscript.

Thesis for the Doctor's of Science degree (Chemistry) by specialty 02.00.05 – electrochemistry (102 – chemistry). – State Higher Education Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2019.

The doctoral thesis is devoted to identifying the general regularities of electrodeposition of iron group metals and iron group-based alloys and composites from a methanesulfonate electrolyte, to studying the influence of the electrolyte composition and electrolysis parameters on their composition, structure, physicochemical properties, and to the development of generalizing principles for the task-oriented adjustment of the main factors of their electrodeposition.

The kinetic regularities of electrodeposition of the iron group metal ions from methanesulfonate electrolytes at solid and mercury electrodes have been revealed. It has been found that the electroactive particles are predominantly metal hydroxo-complexes in the region of low potentials, and metal aqua complexes in the region of high potentials. A mechanism of electrochemical reduction of the iron group metal ions has been proposed, which adequately describes the experimental data. The general regularities of codeposition of iron group metals have been revealed, which find an adequate explanation provided the electroactive particles in this process are hydroxo-complexes of the corresponding metals. A mechanism of the composite coating formation has been proposed, which takes into account the different rates of metal matrix electrodeposition at an electrode surface that is free from or conditionally occupied with particles. The reaction mechanism of the

phosphorus formation during electrodeposition of the Ni-P alloy from the methanesulfonate electrolyte was established. It was found that an increase in the near-electrode layer pH due to the reactions of phosphorus formation leads to an increase in the concentration of electroactive hydroxo-complexes of nickel and to a decrease in the overpotential of nickel deposition into the alloy in comparison with the pure metal. A method for obtaining nanocomposites from true methanesulfonate electrolytes containing polyvalent metal ions has been proposed. The proposed method implies the formation of a nano-sized oxide-hydroxide disperse phase directly during electrolysis as a result of an increase in the near-electrode layer pH.

Key words: electrochemical kinetics, electrochemical coreduction, mechanism, electrodeposition, iron group metals, methanesulfonate electrolyte, alloys, composites, physicochemical properties