

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

Лук`яненко Тетяна Вікторівна

УДК 544.653.2

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ PbO_2
З МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

02.00.05 - електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро – 2016

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Веліченко Олександр Борисович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ведь Марина Віталіївна,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії

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

доктор хімічних наук, доцент
Сокольський Георгій Володимирович,
Національний університет харчових технологій, завідувач кафедри хімічної технології та фізичної і колоїдної хімії

Захист відбудеться « 13 » жовтня 2016 року об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8)

Автореферат розісланий « 30 » серпня 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним з найважливіших завдань сучасної хімічної науки є спрямований синтез нових або модифікованих функціональних матеріалів із прогнозованими властивостями. Незважаючи на різноманіття існуючих методів одержання матеріалів, електрохімічні є одними з найбільш привабливих як з погляду можливостей керування процесом синтезу, так і економічної ефективності. Це стосується, у тому числі, і одержання оксидних електрокаталізаторів різного призначення.

Одним з найбільш широко використовуваних оксидних електрокаталізаторів при високих анодних потенціалах є плюмбум(IV) оксид завдяки задовільній корозійній стійкості, низькій вартості і високій електрокаталітичній активності. У якості електролітів осадження матеріалів на основі PbO_2 , в основному, використовують водні перхлоратні, ацетатні, борфторидні, плюмбатні і нітратні розчини $Pb(II)$. Разом з тим традиційні електроліти, які використовують при осадженні матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, не дозволяють змінювати в широких межах текстуру, морфологію, фазовий, а також хімічний склад, від чого в першу чергу залежить електрокаталітична активність матеріалів даного типу. В останні кілька десятиліть з'явилась практична можливість використання електролітів на основі метансульфонової кислоти, яка має унікальні властивості, що обумовлено утворенням комплексів з іонами Плюмбуму, специфічною адсорбцією на оксидах металів, а також впливом на структуру води і природу адсорбованих кисневмісних частинок в поверхневому шарі при високих анодних потенціалах. Все це створює нові можливості керованого синтезу матеріалів на основі PbO_2 заданого хімічного і фазового складу з необхідними функціональними властивостями. Невелика кількість публікацій з даного напрямку та їх несистематичний характер викликають необхідність проведення комплексних досліджень з вивчення закономірностей електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, а також фізико-хімічних властивостей і електрокаталітичної активності одержаних матеріалів.

Оскільки досі не існує універсального підходу до створення анодних матеріалів із заданими властивостями, у кожному випадку необхідно розробляти оригінальні методики, які дозволяють одержувати електрокаталізатори з необхідними в конкретному випадку властивостями. При цьому значний інтерес становлять діоксидно-винцеві електроди модифіковані іонними добавками або композиційні матеріали (вміщують у своєму складі оксиди вентильних металів), оскільки при збереженні базових властивостей PbO_2 їх каталітична активність може змінюватися в широких межах. Вирішення даної проблеми суттєво ускладнюється відсутністю як єдиної теорії електрокаталізу, так і методології одержання електрокаталізаторів із заданим складом, фізико-хімічними і електрохімічними властивостями. Необхідно відзначи-

ти, що у літературі практично відсутня систематизована інформація з електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, впливу умов осаження та складу електролітів на фазовий і хімічний склад, фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних оксидів. У зв'язку із цим виникає необхідність проведення комплексних досліджень по вивченню закономірностей електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, встановлення взаємозв'язку між складом, фізико-хімічними властивостями і електрокаталітичною активністю одержаних електрокаталізаторів. Таким чином, проведення даної роботи є необхідним і актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: “Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітних комплексів”, номер держреєстрації 0106U000250 (2006–2008 рр.); “Електрохімічна система Pb(II)/PbO₂-метансульфонова кислота (кінетика електродних процесів, властивості покриттів, нове вторинне джерело струму)”, номер держреєстрації 0107U008780 (2007 р.); “Електроосадження свинцю і PbO₂ з електролітів на основі метансульфонової кислоти”, номер держреєстрації 0108U009390 (2008 р.); “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів у системах з метансульфонатними електролітами, які містять добавки ПАР”, номер держреєстрації 0109U001259 (2009–2011 рр.); “Новий проточний Red-Ox накопичувач енергії з електролітом на основі плюмбум метансульфонату”, номер держреєстрації 0110U000045 (2010–2011 рр.); “Нанокмпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення за участю оксигенвмісних радикалів”; номер держреєстрації 0112U002062 (2012–2014 рр.); “Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів”, номер держреєстрації 0114U002802 (2014–2018 рр.); “Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями”, номер держреєстрації 0115U003160 (2015–2017 рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів”, номер держреєстрації 0116U001490 (2016–2018 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення загальних закономірностей нуклеації і електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, а також впливу компонентів електролітів та параметрів електролізу на текстуру, фазовий та хімічний склад одержаних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Встановити основні закономірності електрокристалізації плюмбум(IV) оксида з електролітів різного складу.

2. Встановити основні закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, у тому числі в присутності іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних розчинів.

3. Встановити основні закономірності впровадження іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних електролітів в PbO_2 , а також фактори, що впливають на хімічний і фазовий склад одержаних оксидів.

4. Встановити вплив складу електроліту і умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних з метансульфонатних електролітів, зокрема, текстуру, фазовий склад, кристалографічну орієнтацію, вміст кристалізаційної води в об'ємі оксиду і природу адсорбованих оксигенвмісних частинок на його поверхні.

5. Встановити вплив складу і фізико-хімічних властивостей одержаних електрокаталізаторів на закономірності виділення кисню і окиснення органічних сполук.

6. Встановити вплив природи поверхневого шару колектора струму на ресурс роботи складеного малозношуваного анода з електрокаталізатором на основі PbO_2 .

Об'єкт дослідження – електрокаталітичні процеси, що протікають на електродах при високих анодних потенціалах за участю оксигенвмісних частинок.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, фізико-хімічні властивості одержаних оксидних матеріалів, закономірності виділення кисню і окиснення органічних речовин на різних діоксидносвинцевих електродах.

Методи дослідження – стаціонарна і циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, метод електродного імпедансу, метод обертового дискового електрода (вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, флуоресцентна і спектрофотометрія в УФ і видимій ділянках, атомно-абсорбційна спектроскопія, високоефективна рідинна хроматографія (аналіз складу розчинів); сканувальна електронна і атомно-силова мікроскопія, рентгенівська дифракція, рентгенівський мікροаналіз (характеристика морфології, структури і хімічного складу оксидних електродів), статистичний метод (обчислення і статистична обробка результатів).

Наукова новизна одержаних результатів

У роботі вперше:

– Отримані комплексні дані про закономірності нуклеації і електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксида з метансульфонатних електролітів, у тому числі включаючи вплив іонних добавок і часточок дисперсної фази суспензійних ро-

зчинів, а також фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних матеріалів.

– Показано, що в присутності метансульфонат-іонів в електроліті прискорюється нуклеація плюмбум(IV) оксиду. При цьому переважаючою геометричною формою кристалів, що утворюються, є циліндри, а кінетика їх зростання може бути задовільно описана у рамках моделі прогресивної нуклеації. На відміну від нітратних електролітів, при використанні метансульфонатних розчинів переважаючою алотропною формою є α -фаза PbO_2 .

– Виявлена екстремальна залежність швидкості осадження оксиду від концентрації метансульфонат-іонів у розчині, що обумовлена їх адсорбцією на електроді і утворенням метансульфонатних комплексів плюмбуму. Загальні закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів можуть бути задовільно описані чотиристадійною кінетичною схемою (2 стадії перенесення заряду і 2 хімічні), у якій електроактивними частками є метансульфонатні комплекси плюмбуму різного складу.

– Доведено, що використання іонних добавок приводить до інгібування електроосадження PbO_2 за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду. При цьому вони впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксид за механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні в місцях катіонних вакансій, замінюючи Pb^{2+} , так і в кристалічній замість Pb^{4+} (залежно від іонного радіуса добавки і заряду). У результаті цього добавки впливають на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилювання поверхневого шару оксиду, а також електрокаталітичну активність одержаних матеріалів.

– Виявлена екстремальна залежність швидкості електроосадження плюмбум(IV) оксиду від вмісту часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності. Для задовільного опису спостережуваних ефектів у рамках єдиного механізму запропонована розширена кінетична схема, яка враховує як комплексоутворення, так і утворення електроактивних часточок, до складу яких входять колоїдні частки оксидів вентильних металів. Склад і властивості одержаних композиційних матеріалів визначаються режимами електролізу, зарядом часточок і електрода, концентрацією компонентів у розчині і колоїдно-хімічними властивостями суспензійних електролітів.

– Виявлена екстремальна залежність перенапруги реакції виділення кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження, яка обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду. Це, у свою чергу, приводить до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок. Введення в матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях каті-

онних вакансій або часточок оксидів вентильних металів зазвичай приводить до збільшення перенапруги реакції виділення кисню за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода.

– Показано, що швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні. Модифікований іонами бісмуту PbO_2 і композиційні матеріали системи PbO_2-TiO_2 , одержані з метансульфонатних електролітів, мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних частинок, а також паралельному протіканню фотокаталітичних процесів на TiO_2 -центрах.

Практичне значення одержаних результатів

– Створені наукові основи технологій електрохімічного одержання покриттів на основі плюмбум(IV) оксиду заданого хімічного і фазового складу з метансульфонатних електролітів. Розроблені агрегативно стійкі суспензійні метансульфонатні електроліти із середнім розміром часточок дисперсної фази близько 14 нм і її вмістом у розчині до 5 г/дм^3 . Використання електролітів даного типу дозволяє одержувати композити PbO_2-TiO_2 стабільного складу товщиною до 2 мм.

– Запропоновані нові електрокаталізатори на основі плюмбум(IV) оксиду, модифіковані іонами бісмуту, або ті, що вміщують у своєму складі наночасточки титан(IV) оксиду, які дозволяють збільшити швидкість окисної деструкції органічних речовин в 1,8 - 2,4 рази в порівнянні із традиційними матеріалами.

– Розроблені нові малозношувані аноди, які являють собою підложку з металевого титану з перехідним шаром, одержаним шляхом термооброблення тонкого платиного покриття (2 мг/см^2) при температурі $410 \text{ }^\circ\text{C}$ у повітряній атмосфері, на поверхню яких у якості електрокаталізатора нанесений композиційний матеріал PbO_2-TiO_2 . Термін слугування таких анодів в умовах прискорених випробувань в 40 раз перевищує аналоги.

Особистий внесок здобувача. Формулювання наукового напрямку, обґрунтування ідеї, постановка завдань, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація і узагальнення результатів є особистим внеском здобувача. Автор особисто виконала критичний аналіз літературних даних з теми дисертації. Експериментальні дані були отримані разом з к.х.н. В.О. Книш, к.х.н. О.В. Груздевою, к.х.н. О.І. Касьян, к.х.н. О.Б. Шмичковою і Т.В. Крутоголовою. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, у дисертації використані тільки ті ідеї і положення, які є результатом особистої роботи здобувача.

Автор висловлює глибоку подяку науковому консультантові, д.х.н., проф. О.Б. Веліченку, який ініціював проведення цієї роботи і брав безпосередню участь у

її плануванні і обговоренні одержаних результатів, а також заслуженому діячу науки і техніки України, д.х.н., проф. Данилову Ф.Й., проф. Амаделі Р. (Університет Ферари, м. Ферара, Італія); проф. Девільї Д. (Університет П'єра і Марії Кюрі, Париж, Франція); чл.-кор. НАНУ, лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки, д.х.н., проф. Гладишевському Р.Є. (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за участь в обговоренні частини результатів та к.х.н. Демченко П.Ю. (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за проведення рентгенофазового аналізу.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідалися і обговорювалися на ISE 2006 Annual Meeting (UK, Edinburgh, 2006); 15 European Symposium on fluorine chemistry (Czech Republic, Prague, 2007); 7th International Symposium on New Nano Materials for Electrochemical Systems (Canada, Montréal, 2008); 7th ISE Spring Meeting (Poland, Szczyrk, 2009); 20th international symposium on fluorine chemistry (Japan, Kyoto, 2012); 7-9 th International Conference on Lead-Acid Batteries «LABAT -2008», «LABAT -2011», «LABAT -2014» (Bulgaria, Varna, 2008, 2011, 2014); 59, 61, 62 nd ISE Meeting (Spain, Seville, 2008; France, Nice, 2010; Japan, Niigata, 2011); NATO Advanced Research Workshop - Environmental and food security and safety in southeast Europe and Ukraine 2011 (ARW) (Дніпропетровськ, 2011); V - VII Українському з'їзді з електрохімії (Чернівці, 2008; Дніпропетровськ, 2011; Харків, 2015); XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2013); II International conference Applied Physico-Inorganic Chemistry (Sevastopol, 2013); III Міжнародній конференції молодих вчених «Хімія та хімічні технології» (ССТ-2013) (Львів, 2013); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012); XV - XVII Міжнародних наукових конференціях «Технологія-2012», «Технологія-2013», «Технологія-2014» (Сєвєродонецьк, 2012, 2013, 2014); X міжнародній науково-практичній конференції «Вода: проблеми і розв'язок» (Дніпропетровськ, 2012); IV - VII th International conferences of chemistry and modern technology for student and post-graduate students (Дніпропетровськ, 2009, 2011, 2013, 2015); X, XI Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2012, 2013); XIII, XIV Всеукраїнських конференціях з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012, 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2014).

За цикл наукових праць “Наноконпозиційні електрокаталізатори для керованого синтезу” Т.В. Лук`яненко у 2014 стала лауреатом премії Президента України для молодих вчених.

У повному обсязі дисертація доповідалась на міжкафедральному семінарі ДВНЗ УДХТУ (Дніпропетровськ, 2016).

Публікації. Основні наукові положення і результати дисертації опубліковано у 62 наукових роботах, з них 1 розділ у книзі; 38 статей у провідних вітчизняних та іноземних фахових журналах відповідно до вимог МОН України, а також 23 тез і матеріалів конференцій, які додатково відображають наукові положення дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, літературного огляду, восьми розділів з викладом результатів теоретичних і експериментальних досліджень, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи 394 сторінки, з них 272 сторінки основного тексту. Дисертація містить 44 таблиці, 158 рисунків (рисунки і таблиці, що займають окремі сторінки, викладені на 46 сторінках). Список використаних джерел з 481 найменувань займає 52 сторінок, два додатки на 3 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета і задачі досліджень, наукова новизна і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** наведений огляд літератури за темою дисертації, присвячений процесам електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, що відбуваються при високих анодних потенціалах. Розглянуто процеси кристалізації оксидних матеріалів, виділення кисню, озону, а також окиснення органічних речовин на електродах на основі PbO_2 . Відзначено, що каталітична активність електродних матеріалів стосовно цих реакцій залежить від умов їх одержання, а також зумовлена як структурними факторами (текстура, структура, фазовий склад), так і хімічними (хімічний склад покриттів).

Зроблено висновок про те, що, не зважаючи на отримані раніше досить цікаві результати щодо електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду і впливу різноманітних факторів на електрокаталітичну активність, усе ще існують значні проблеми на шляху спрямованого керування складом і властивостями матеріалів на основі PbO_2 в процесі його електроосадження.

У останні кілька десятиліть з'явилась практична можливість використання електродів на основі метансульфонової кислоти, яка має унікальні властивості, що, в тому числі, обумовлені утворенням комплексів з іонами плюмбуму, можливою специфічною адсорбцією на оксидах металів, а також впливом на структуру води і природу адсорбованих оксигенвмісних частинок у поверхневому шарі при високих анодних потенціалах. Все це дозволить вирішити існуючі проблеми, які проявляються при використанні традиційних електродів.

У другому розділі описані об'єкти і методи досліджень.

Кінетику електрохімічних процесів досліджували методами стаціонарної і циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії, хронопотенціометрії та електродного імпедансу на платиновому обертовому дисковому (ОДЕ). Для одержання анодів з активним покриттям на основі PbO_2 у якості базового електроліту осадження застосовували розчини наступного складу, 1) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ – 0,1 моль/дм³; $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – 1 моль/дм³; 2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,1 моль/дм³; NO_3H – 1 моль/дм³. Залежно від завдання експерименту концентрації метансульфонової кислоти та її солі варіювали в межах 0,1÷1 моль/л ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) і 0,01÷1 моль/дм³ ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$). У більшості випадків покриття осаджували при анодній густині струму 4 мА/см² і температурі 25 °С.

Електродні потенціали виміряні та наведені відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння.

Склад розчинів після електролізу, розчинення електродів і адсорбції визначали методами фотоколориметрії, атомно-абсорбційної спектроскопії і спектрофотометрії у видимій і УФ областях. Кількість озону в газі визначали спектрофотометрією в УФ області. Для виявлення метансульфонат-іонів в електроосадженому плюмбум(IV) оксиді використовували методику, що ґрунтується на утворенні сполук метансульфонат-іонів з ароматичними амінами, зокрема з *p*-толуїдином. Розмір часточок титан(IV) оксиду в суспензійних електролітах визначали турбідиметричним методом. Аналіз продуктів окиснення органічних речовин здійснювали методом рідинної хроматографії. Текстуру електродів досліджували методами скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії. Структуру покриттів вивчали методом рентгенівської дифракції. Хімічний склад об'єму і поверхні електроосаджених оксидів визначали методами радіоактивних індикаторів, вторинної іонної мас-спектрометрії і рентген-фотоелектронної спектроскопії. Зразки PbO_2 також були досліджені методом порошкової рентгенівської дифракції.

У третьому розділі розглянуті процеси кристалізації матеріалів на основі PbO_2 з метансульфонатних електролітів, а також вплив добавок іонів, поверхнево-активних речовин і часточок дисперсної фази на закономірності початкових стадій кристалізації.

У всіх розглянутих випадках кристалізація плюмбум(IV) оксиду з електролітів на основі метансульфонової кислоти протікає за прогресивним механізмом. Переважаючою геометричною формою кристалів, що утворюються, при 2Д нуклеації у випадку електролітів на основі нітратної кислоти є конусоподібна форма, а у випадку електролітів на основі метансульфонової кислоти кристали формуються у вигляді геометричної форми циліндрів.

Процес формування покриття плюмбум(IV) оксиду починається з утворення

кристалів α -фази (рис. 1). Через певний проміжок часу можливе формування кристалів і β -фази. При цьому необхідно відзначити, що α - і β -фази можуть формуватися одночасно. Перевага в зростанні однієї або іншої фази визначається співвідношенням між кінетичними константами зростання кристалів α - і β -фази. При цьому закономірності нуклеації задовільно описуються моделлю Абьєна (рис. 1):

$$(j-j_1)^{1/2} = [(zFK_\alpha)^2(t-t_\alpha)^2 + zFK_\beta((t-t_\beta)^2)]^{1/2}, \quad (1)$$

де K_α і K_β – умовні константи швидкості, що визначають кінетичні закономірності зростання кристалів відповідної фази у напрямку перпендикулярному до поверхні електрода і розподіл вертикально по поверхні; t_α і t_β – час, що відповідає початку формування α -фази і β -фази відповідно.

Необхідно зазначити, що для нітратного електроліту константи нуклеації α і β -фаз PbO_2 відрізняються незначно, а у випадку метансульфонатного електроліту спостерігається перевага у формуванні α -фази PbO_2 (табл. 1):

Таблиця 1

Параметри початкових стадій кристалізації плюмбум(IV) оксиду

Електроліт осадження	K_α , моль·м ⁻² ·с ⁻⁴	K_β , моль·м ⁻² ·с ⁻⁴
0,1 М $Pb(NO_3)_2$ +1 М HNO_3	$4,34 \cdot 10^{-5}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$7,44 \cdot 10^{-7}$

Відмінності в закономірностях формування двомірних зародків плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатного електроліту в порівнянні з нітратними, імовірно, можуть бути пояснені утворенням комплексних сполук плюмбуму з метансульфоною кислотою. Так у випадку метансульфонатного електроліту з об'єму розчину на поверхні зростаючого оксиду можуть адсорбуватися частки типу $Pb(CH_3SO_3)_2$, $Pb(CH_3SO_3)^+$ або $Pb(CH_3SO_3)_3^-$.

Зміна кінетичних параметрів 2Д нуклеації плюмбум(IV) оксиду ймовірно вплине на 3Д кристалізацію осаду, і, як наслідок, на фазовий склад покриттів (рис. 2).

Присутність в електроліті осадження модифікуючих катіонів змінює співвідношення між константами кристалізації α - і β -фази в різному ступені. Для більшості катіонних добавок спостерігається перевага в зростанні α -фази, лише у випадку комплексних іонів спостерігається перевага в зростанні β -фази. Слід також зазначити, що присутність комплексних іонів нікелю(IV) і стануму(IV) із Фтором знижує час початку зародкоутворення.

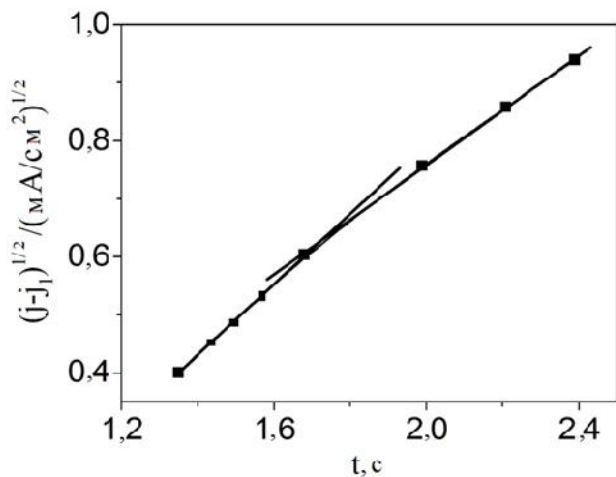


Рис. 1. Залежність $(j-j_1)^{1/2}$ від часу для прогресуючого зростання плюмбум(IV) оксида з електроліту $0,01 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при $1,62 \text{ V}$

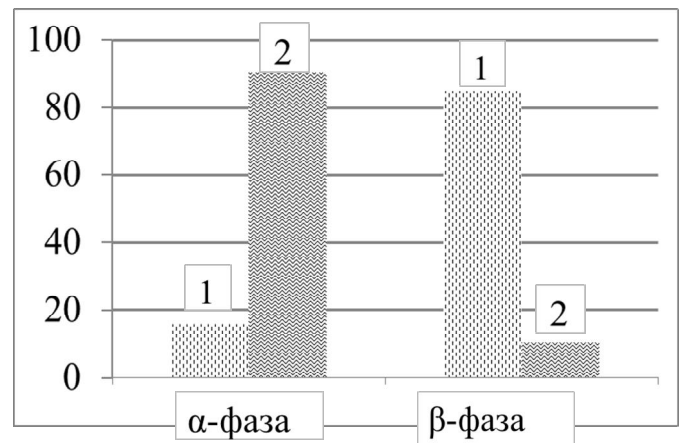


Рис. 2. Фазовий склад плюмбум(IV) оксида, отриманого з електролітів:

1 - $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1 \text{ M HNO}_3$;

2 - $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

За осадження з електроліту, що містить колоїдний TiO_2 , відбувається практично дворазове зменшення тривалості індукційного періоду, підвищення значення стаціонарного струму, поява чіткіше вираженого піка струму при меншому часі поляризації. При кристалізації із суспензійних електролітів переважної в зростанні є β -фаза. Залежно від кількості часточок дисперсної фази змінюється лише співвідношення між кінетичними константами зростання кристалів α - і β -фази. Спостережуваний ефект, може бути обумовлено декількома причинами: перша пов'язана зі збільшенням реальної площі електрода (поява додаткових центрів, на яких може відбуватися кристалізація PbO_2 - частки оксиду вентиляного металу), друга – зі збільшенням поверхневої концентрації іонів плюмбуму, за рахунок адсорбції останніх на TiO_2 . Також можливе утворення додаткових реакційних центрів, які складаються з оксигенвмісних часточок типу $\text{OH}_{\text{адс}}^\bullet$, які перебувають на поверхні TiO_2 і можуть брати участь у процесі утворення PbO_2 .

У четвертому розділі розглянуті кінетичні закономірності процесу електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів.

Як відомо, в метансульфонатних розчинах можливе утворення комплексних сполук плюмбуму різної стехіометрії. Склад розчину залежить від співвідношення між метансульфонат-іонами і іонами плюмбуму(II) (рис. 3). Так, наприклад, при співвідношенні між метансульфонат-іонами та іонами плюмбуму рівному 12, спостерігається істотна зміна складу розчину. При цьому частка Pb^{2+} у вільній формі становить тільки 25%, у той час як комплексних форм $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3^-)]^+$ – 53%, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]$ – 16% і $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3]^-$ – 6% відповідно, тобто в розчині, в основному, представлені комплексні іони з перевагою катіонної форми.

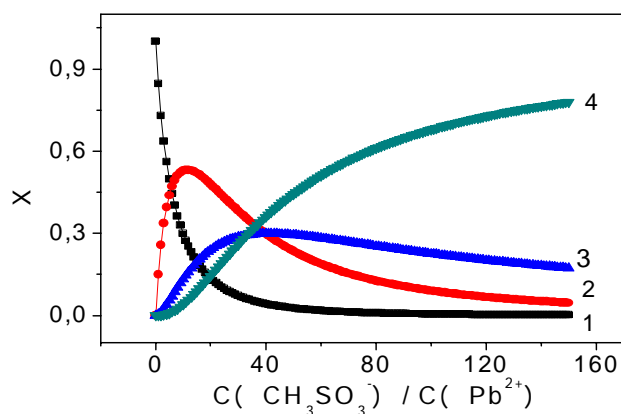


Рис. 3. Розподіл комплексів пльомбу-
му при різному співвідношенні кон-
центрацій $\text{CH}_3\text{SO}_3^-/\text{Pb}^{2+}$.

Кількість активної форми:
1- Pb^{2+} ; 2 - $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)]^+$;
3 - $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]$;
4 - $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3]^-$

У низьконцентрованих за сполуками пльомбу розчинах, коли співвідношення між метансульфонат-іонами та іонами пльомбу(II) може досягати 100 – 150, вільні іони Pb^{2+} практично відсутні, а переважною формою комплексних іонів є аніони $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3]^-$ (від 68 до 78%). Спостережувана істотна зміна складу розчину навіть за фіксованій вихідній концентрації сполук пльомбу може призвести до змін як якісних, так і кількісних закономірностей електроосадження пльомбу(IV) оксиду.

Порівняння стаціонарних сумарних і парціальних поляризаційних кривих, одержаних у нітратних і метансульфонатних електролітах, вказує на схожість їх характеру. Парціальну поляризаційну криву осадження пльомбу(IV) оксиду можна умовно розділити на дві ділянки (рис. 4): низьких поляризацій ($E < 1,6$ В); високих поляризацій ($E > 1,75$ В). У ділянці низьких поляризацій струм осадження пльомбу(IV) оксиду зростає із зростанням потенціалу за експонентою, що вказує на кінетичний контроль процесу. Для визначення кінетичних характеристик процесу, а саме, числа електронів, що брали участь у кінетичній стадії електроосадження PbO_2 , використовували метод вольтамперометрії з лінійним розгорненням потенціалу (рис. 5).

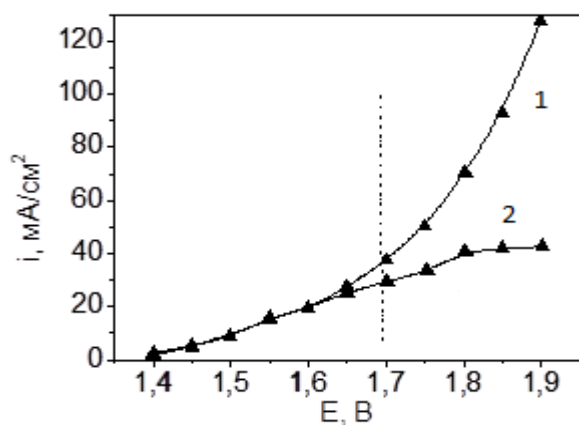


Рис. 4. Сумарний (1) і парціальний (2) стаціонарні струми процесу електроосадження PbO_2 на Pt-електроді від потенціалу осадження для електроліту $0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

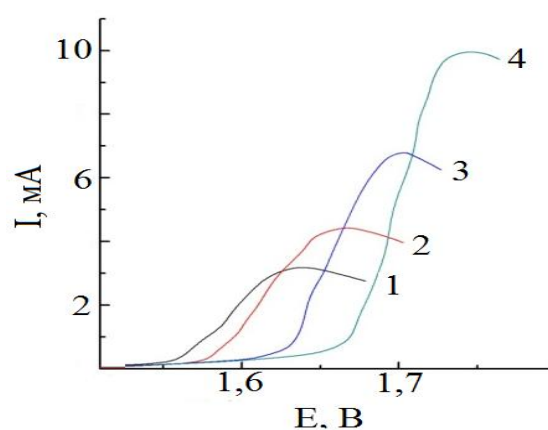


Рис. 5. Анодні вольтамперограми Pt-ОДЕ в електроліті $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1,0 \text{ M HNO}_3 + 0,8 \text{ M NaCH}_3\text{SO}_3$ при різних швидкостях розгорнення потенціалу (мВ/с): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100

Зсув потенціалу піка в анодну галузь із зростанням швидкості розгорнення потенціалу вказує на необоротне перенесення електрона в кінетичній стадії. Число електронів в елементарній стадії, розраховане за рівнянням Делахея на підставі експериментальних даних, дорівнює одиниці, що вказує на стадійність процесу перенесення заряду і є також додатковим доказом утворення проміжного продукту тривалентного Плюмбуму в попередній хімічній стадії. Порядок реакції за іонами плюмбуму(II) в області низької поляризації дорівнює одиниці.

У області кінетичного контролю процесу ($E < 1,40$ В) спостерігається екстремальна залежність стаціонарного парціального струму осадження плюмбум(IV) оксиду зі збільшенням кількості метансульфонат-іонів в електроліті осадження (рис. 6).

Така залежність обумовлена впливом метансульфонат-іонів на структуру води в приелектродному шарі. Як було показано в роботах Фелью, у присутності метансульфонат-іонів збільшується кількість інертних оксигенвмісних частинок, що сприяє збільшенню швидкості утворення плюмбум(IV) оксиду. Цим пояснюється зростання стаціонарного парціального струму. З іншої сторони зі збільшенням вмісту NaCH_3SO_3 повинно проявлятися інгібування стадії перенесення заряду за рахунок адсорбції метансульфонат-іонів на плюмбум(IV) оксиді. Результатом одночасної дії 2-х протилежних факторів є нестандартна екстремальна залежність, що спостерігається на рис. 6.

Така сама екстремальна залежність спостерігається і на залежності гетерогенної константи швидкості процесу електроокиснення Pb(II) від співвідношення концентрацій метансульфонат-іонів та іонів Плюмбуму в електроліті (рис. 7).

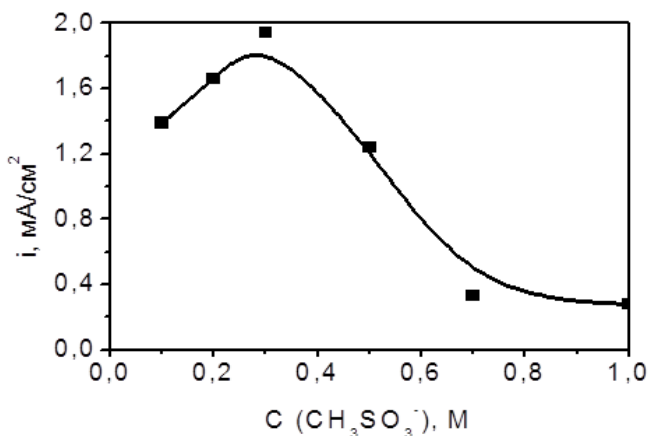


Рис. 6. Залежність густини струму при $E=1,40$ В від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + X \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ на стаціонарному Pt-електроді

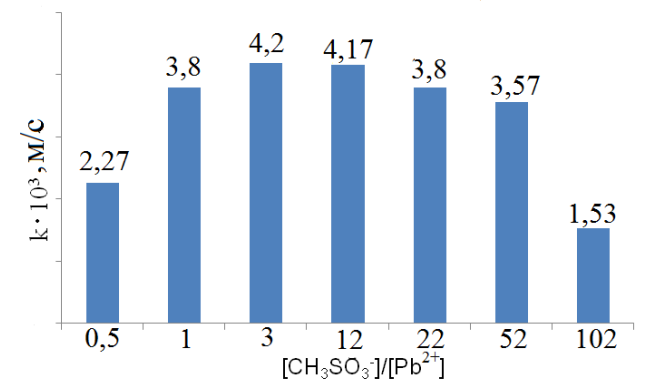


Рис. 7. Залежність гетерогенної константи швидкості процесу електроокиснення Pb(II) від співвідношення концентрацій метансульфонат-іонів і іонів плюмбуму в електроліті. $E = 1,7$ В

За значних поляризацій на парціальних поляризаційних кривих спостерігається граничний струм, величина якого зростає зі збільшенням швидкості обертання електрода див. рис. 4. Лінійна залежність величини струму від $\omega^{1/2}$ вказує на дифузійні обмеження процесу осадження плюмбум(IV) оксиду. Це підтверджується також псевдопершим порядком реакції за іонами Pb^{2+} , розрахованому при високих поляризаціях.

Зі зростанням вмісту CH_3SO_3^- -іонів у розчині спостерігається деяке зменшення коефіцієнта дифузії іонів Pb^{2+} , що розряджаються, внаслідок збільшення розміру електроактивних часточок за рахунок комплексоутворення (табл. 2).

Таблиця 2

Коефіцієнти дифузії сполук плюмбуму залежно від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті при $t=25^\circ\text{C}$

Електроліт	$D \cdot 10^6, \text{cm}^2/\text{c}$
0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5$ М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,5$ М HNO_3	7,43
0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$ М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	6,87
0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$ М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,2$ М NaCH_3SO_3	6,39
0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$ М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,5$ М NaCH_3SO_3	5,18

Незвичайним ефектом є екстремальна залежність граничного струму від кількості метансульфонат-іонів (рис. 8).

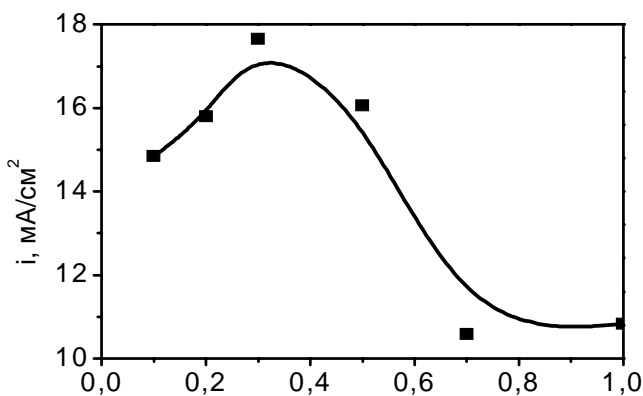


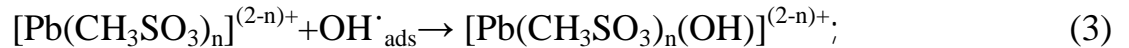
Рис. 8. Залежність густини струму при $E=1,65$ В від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті осадження на стаціонарному Pt-електроді

Збільшення граничного струму на поляризаційній кривій зі зростанням концентрації метансульфонат-іонів в електроліті пов'язано з комплексоутворенням і адсорбцією аніонів на поверхні електрода, що призводить до зниження його позитивного заряду. Участь комплексних іонів Плюмбуму в електрохімічній реакції приводить до появи надлишкових негативних зарядів на поверхні електрода, що у свою чергу збільшує швидкість міграції позитивно заряджених вільних і комплексних іонів плюмбуму до електрода.

Таким чином, спостережуване збільшення граничного струму зі зростанням концентрації метансульфонат-іонів в електроліті, більш за все, пов'язане зі збільшенням внеску міграційної складової.

Разом з тим, при збільшенні концентрації метансульфонат-іонів більш 0,3 моль/дм³ граничний струм падає як за рахунок зниження коефіцієнта дифузії комплексних іонів плюмбуму, так і інгібування процесу специфічно сорбованими метансульфонат-іонами.

Таким чином, отримані дані дозволяють запропонувати кінетичну схему процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду:



у якій електроактивними частками є метансульфонатні комплекси плюмбуму різного складу. Початковою стадією процесу є електроокиснення води з утворенням на поверхні електрода оксигенвмісних частинок радикального типу $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс}}$ (2). Враховуючи кількість концентрації води у водяних розчинах і той факт, що гідроксилювання поверхні електрода починає протікати при значно менших потенціалах, ніж процеси виділення кисню і окиснення сполук плюмбуму, вона є швидкою. Потім протікає хімічна стадія окиснення $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_n]^{(2n)+}$ оксигенвмісними радикалами $\text{OH}^{\bullet}_{\text{адс}}$ (3) з утворенням незакріпленого на поверхні електрода гідроксокомплексу Pb(III) типу $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_n(\text{OH})]^{(2-n)+}$, який надалі (4) окисниться в електрохімічній стадії перенесення заряду. За низьких поляризаціях дана стадія є лімітуючою. Спостережувана у цьому випадку екстремальна залежність швидкості реакції від концентрації метансульфонат-іонів обумовлена одночасним впливом двох протилежно спрямованих факторів: зменшенням заряду електроактивних часточок і поверхні електрода з однієї сторони і ефектом інгібування специфічно сорбованими метансульфонат-іонами з іншої. В останній стадії процесу гідроксокомплекси чотиривалентного Плюмбуму розпадаються за хімічним механізмом з утворенням плюмбум(IV) оксиду (5). За високої поляризації лімітуючою стадією процесу є доставка комплексних іонів плюмбуму до електрода.

Залежно від концентрації плюмбум(II) метансульфонату в електроліті і гідродинамічних умов проведення процесу можливе осадження якісних ненапружених осадів з доброю адгезією до підложки товщиною до 2 мм у діапазоні густин струму 2 – 180 мА/см². Зміна складу метансульфонатного електроліту і умов осадження впливає на фазовий склад плюмбум(IV) оксиду. Основною відмінністю від оксидів, одержаних з нітратних розчинів, є значний вміст α -фази, який може змінюватися в межах від 17 до 90% (табл. 3).

Фазовий склад плюмбум(IV) оксиду
(умови осадження: 5 або 10 мА/см², 25 °С)

Склад електроліту і	Вміст α-фази, %	Вміст β-фази, %
0,1 М Pb(NO ₃) ₂ + 1 М HNO ₃	15,5	84,5
0,1 М Pb(NO ₃) ₂ + 1 М HNO ₃ + 0,4 М Na CH ₃ SO ₃	40,2	59,8
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 0,1 М HCH ₃ SO ₃	17	83
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 1 М HCH ₃ SO ₃	90	10
0,1 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 0,25 М HCH ₃ SO ₃	50,1	49,9

Осади є полікристалічними і характеризуються меншим розміром кристалів. Усі результати, отримані методом рентгенівської дифракції, перебувають у задовільній згоді з даними СЕМ (рис. 9).

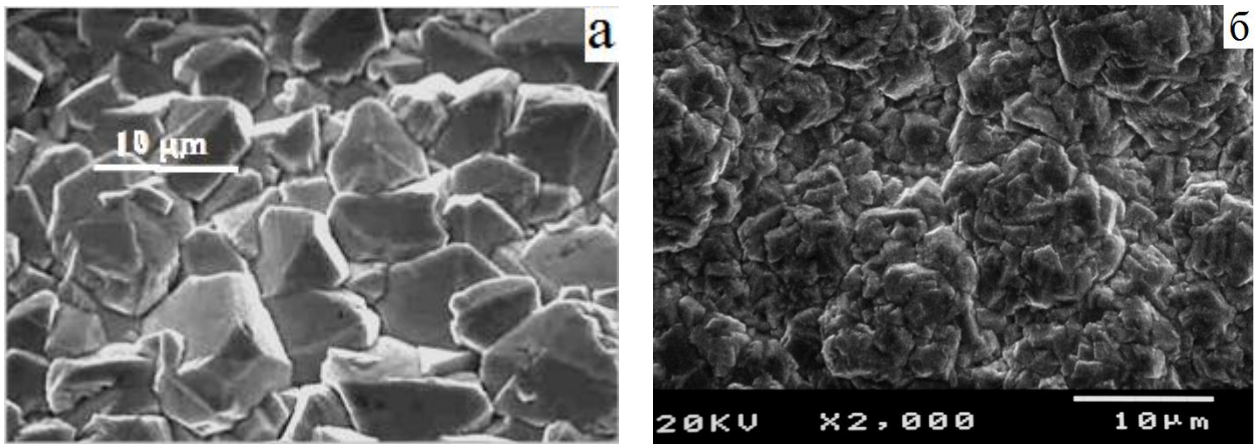


Рис. 9. Мікрофотографії (СЕМ) плюмбум(IV) оксиду, осадженого з розчинів:
а - 0,1 М Pb(NO₃)₂ + 0,1 М HNO₃; б - 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H
при і=5 мА/см², t=25⁰С

У п'ятому розділі розглянуті закономірності процесу електроосадження PbO₂ з метансульфонатних електролітів, які вміщують добавки іонів.

Введення в електроліт осадження іонних добавок впливає на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду, не змінюючи при цьому механізму процесу в цілому. Так, в області низьких поляризацій швидкість визначальною є кінетична стадія перенесення другого електрона, а високих – дифузійна стадія доставки іонів плюмбуму до поверхні електрода. Введення модифікуючої добавки приводить до інгібування процесу електроосадження PbO₂, внаслідок зменшення числа активних центрів за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду (табл. 4).

Вплив добавок на електроосадження PbO₂ на Pt-ОДЕ (E= 1,7 В)

Електроліт осадження	Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^4$, м/с
0,01 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ +1 М CH ₃ SO ₃ H (X)	14,9
(X) + 0,01 М [NiF ₆] ²⁻	13,9
(X) + 0,01 М Sn ⁴⁺	13,4
(X) + 0,01 М Bi ³⁺	8,6

Вплив на швидкість електроокиснення Pb²⁺ залежить від природи та концентрації модифікуючої добавки. Відмінність впливу іонів різного заряду та радіуса більш за все пов'язана з необхідністю структурної перебудови оксигенвмісних сполук у поверхневому шарі як у гідратованій, так і у кристалічній зонах оксиду. Так, наприклад, використання катіонних добавок з зарядовим числом +2 або +4 призводить до незначного інгібування, оскільки при цьому обмінюються іони Pb²⁺ та Pb⁴⁺, а їх координація оксигенвмісними сполуками залишається незмінною. Разом з тим, відмінні за зарядовим числом катіони (Bi³⁺ і Ce³⁺), призводять до структурної перебудови поверхневого шару оксиду і, як наслідок, до більшого гальмування процесу електроосадження PbO₂ (табл. 5).

Таблиця 5

Вплив Ce(III) на електроосадження PbO₂ на Pt-ОДЕ (E= 1,55 В)

Електроліт осадження	Константа швидкості гетерогенної реакції, $k \cdot 10^4$, м/с
0,01 М Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ + 0,11 М CH ₃ SO ₃ H (X)	44,8
(X) + 0,001 М Ce ³⁺	29,8
(X) + 0,002 М Ce ³⁺	20,7
(X) + 0,003 М Ce ³⁺	17,3

Зміна швидкості стадії перенесення заряду процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду при адсорбції добавок обумовлене зміною значення потенціалу в площині локалізації активованого комплексу ψ' і проявом блокувального ефекту. У випадку аніонних метансульфонатних і фторидних комплексів ψ' і параметр інгібування S будуть діяти в протилежних напрямках. Так, для комплексів плюмбуму, стануму і нікелю, у яких в якості лігандів можуть виступати метансульфонат- і фторид-іони залежно від концентрації добавки може проявлятися як ефект прискорення за рахунок зниження ψ' , так і ефект інгібування, обумовлений блокуванням поверхні адсорбованим комплексом. Для катіонних добавок, що не утворюють комплексів з

аніонами, параметри ψ' і S будуть діяти у бік інгібування процесу, чим і пояснюється істотне зниження швидкості процесу при наявності в електроліті осадження катіонів бісмуту(III) і церію(III).

Іонні добавки в електроліт осадження впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксид за механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні в місцях катіонних вакансій заміняючи Pb^{2+} , так і в кристалічній замість Pb^{4+} (залежно від іонного радіуса добавки і заряду). При збільшенні концентрації модифікуючих іонів в електроліті осадження їх вміст в оксиді зростає. Необхідно зазначити, що у всіх випадках вміст модифікуючих іонів в осаді не перевищує 2 мас.% (табл. 6).

Таблиця 6

Вплив складу електроліту на вміст модифікуючих елементів
у діоксидносвинцевому покритті

Електроліт осадження	Вміст добавки, мас.%
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,001 М Bi^{3+}	0,52
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,01 М Bi^{3+}	1,81
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,001 М Ce^{3+}	0,023
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,01 М Sn^{4+}	1,87
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,01 М $[SnF_6]^{2-}$	1,56 Sn^{4+} /0,04 F^-
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,01 М Ni^{2+}	0,023
0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +1 М CH_3SO_3H +0,01 М $[NiF_6]^{2-}$	0,042 Ni^{4+} /0,043 F^-

Склад електроліту осадження значно впливає на фазовий склад діоксидносвинцевих покриттів і кристалографічні орієнтації окремих граней. При цьому, іонні добавки, зазвичай, приводять до значного збільшення вмісту β -фази в осаді (рис. 10). При цьому спостерігається задовільна кореляція між фазовим складом матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду і кінетикою його кристалізації розрахованої в рамках обраної моделі (Розділ 3), що вказує як на адекватність застосування даної моделі, так і можливість використання транз'єнтів струму кристалізації для прогнозування фазового складу одержуваних осадів з електролітів різного складу. У зв'язку із цим були проаналізовані ділянки хроноамперограм (рис. 11), відповідні до раннього зростання ядер (2Д нуклеація) у вигляді окремих центрів, що не перекриваються, коли відбувається так званий двомірне зростання кристалів. Показано, що вміст кристалів з орторомбічною решіткою пропорційний кількості електрики (проінтегрована площа піка), що витрачається на утворення двомірних зародків. Цей параметр запропоновано використовувати в якості кореляційного при прогнозуванні фазового складу одержаних покриттів.

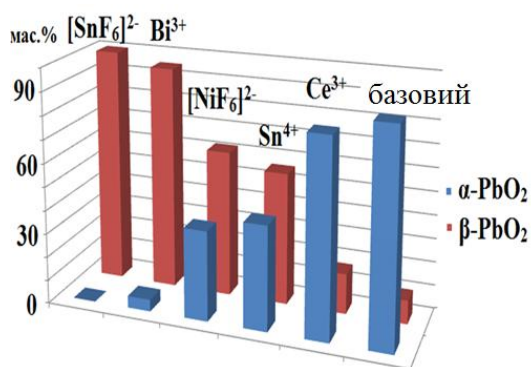


Рис. 10. Фазовий склад плюмбум(IV) оксиду при використанні іонних добавок різної природи

Виявлено, що модифікуючі іони впливають на хімічний склад поверхневого шару покриттів. Найбільші зміни на фотоелектронних спектрах спостерігали в O1s області. Отримані спектри характеризуються двома піками: один при більш низькій енергії зв'язку відноситься до міцнозв'язаного кисню кристалічної решітки, тоді як при більш високій енергії зв'язку був віднесений до слабкозв'язаних кисневмісних частинок (адсорбовані OH⁻ групи і вода). Катіонні добавки впливають на ступінь гідроксилювання поверхневого шару оксиду. Зокрема, висока гідратація поверхні спостерігалася в зразках, модифікованих Bi³⁺ і Sn⁴⁺, тоді як протилежний ефект виявлений для зразків, модифікованих комплексними іонами та іоном Ce³⁺. В останньому випадку збільшення кількості міцнозв'язаних кисневмісних частинок, швидше за все, обумовлено заміщенням гідроксильних груп на поверхні оксиду на адсорбовані комплексні і фторид-іони.

У шостому розділі розглянуто процес електроосадження PbO₂ із суспензійних електролітів на основі метансульфонової кислоти.

На рис.12 наведені циклічні вольтамперограми, які за своїм характером подібні до ЦВА, які отримано у дійсних метансульфонатних електролітах.

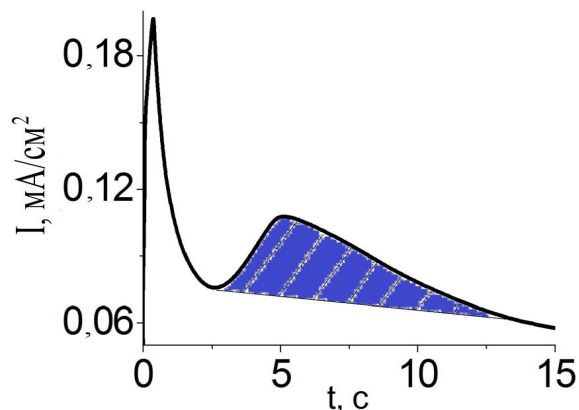
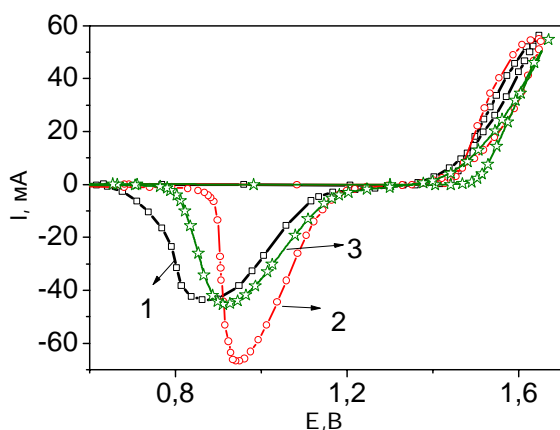


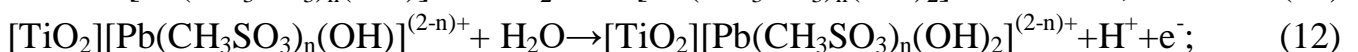
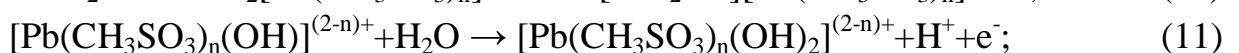
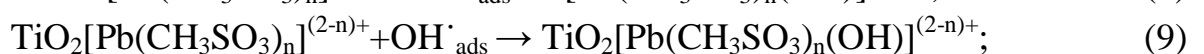
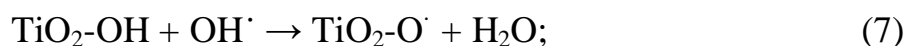
Рис. 11. Типовий транз'єнт струму при електрокристалізації PbO₂

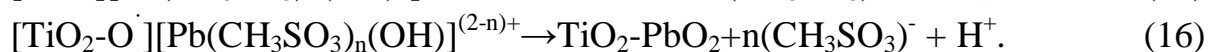
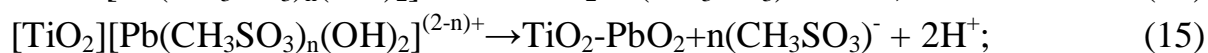
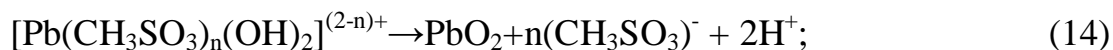
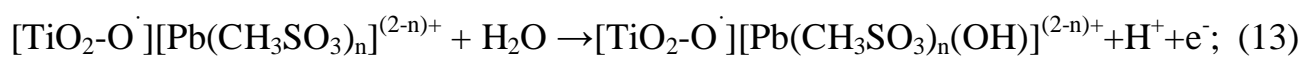
Рис. 12. Циклічні вольтамперограми на Pt електроді в суспензійному електроліті базового складу: 0,1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H + X г/л TiO₂, що додатково містив частки дисперсної фази, г/л: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 5,0. V=100 мВ/с; при потенціалах циклування від 0 до 1,6 В

Основними відмінностями між дійсними розчинами і суспензійними електролітами на їх основі є зменшення перенапруги анодного процесу, особливо сильно виражене на зворотному ході ЦВА, і істотне розширення катодного піка відновлення плюмбум(IV) оксиду. Зміна характеристик піка струму катодного відновлення, імовірно, викликана утворенням композиційного матеріалу на основі PbO₂, що містить деяку кількість TiO₂.

Як впливає з одержаних даних, кількість плюмбум(IV) оксиду, що утворився, описується екстремальною залежністю з максимумом при 0,5 г/л TiO₂. При цьому необхідно відзначити, що аналогічна залежність була отримана для транз'єнтів струмів (розділ 3). Це дозволяє зробити висновок про те, що спостережуване збільшення струму обумовлене зростанням числа центрів кристалізації за рахунок адсорбції іонів плюмбуму на TiO₂. У результаті з'являється додатковий механізм транспортування іонів Pb²⁺ до поверхні електрода і кристалізація плюмбум(IV) оксиду відбувається в об'ємі приелектродної зони, що можливо формально вважати збільшенням площі поверхні електрода. Слід також прийняти до уваги, що незважаючи на відмінність природи підложки при початкових стадіях кристалізації (на поверхні – платина, в об'ємі – титан(IV) оксид), надалі в обох випадках процес продовжиться на PbO₂. Коли часточки перебувають у зоні реакції, то наявність агломератів дисперсної фази з адсорбованими на них іонами приводить до збільшення поверхневої концентрації іонів плюмбуму. Також слід прийняти до уваги можливість утворення додаткових реакційних центрів, що складаються із оксигенвмісних частинок типу OH[•]_{адс}, які перебувають на поверхні TiO₂ і можуть брати участь у процесі утворення PbO₂.

Запропонована кінетична схема, яка дозволяє задовільно описати отримані експериментальні результати з електроосадження плюмбум(IV) оксиду з нітратних і метансульфонатних суспензійних електролітів і пояснити збільшення швидкості процесу в присутності часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності. Отримані дані також дозволили розширити раніше запропонований колоїдно-електрохімічний механізм формування композиційних покриттів, в основі якого лежить утворення колоїдних часточок PbO₂ у приелектродній зоні:





Стадії (6), (8), (10) і (13) перебігають у дійсних метансульфонатних і нітратних (при $n = 0$) розчинах без участі часточок дисперсної фази і реалізуються на поверхні електрода. Усі інші стадії реалізуються тільки в суспензійних електролітах, де на часточках дисперсної фази можлива адсорбція іонів Pb^{2+} або їх комплексів. У цілому, всі перераховані вище стадії укладаються в запропоновану в розділі 4 кінетичну схему, що складається з 4-х стадій.

Використання суспензійних електролітів дозволяє одержувати композиційні матеріали, які являють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Останні транспортуються до поверхні електрода як за рахунок дифузії (у результаті виникнення градієнта часткової концентрації в суспензійному розчині через збіднення приелектродної зони частками, що включаються в зростаюче покриття), так і міграції (при наявності аніонних ПАР в розчині або використанні метансульфонатних електролітів). Склад композиційного матеріалу залежить від режимів електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. Варіюючи режими електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази (рис. 13 і рис. 14).

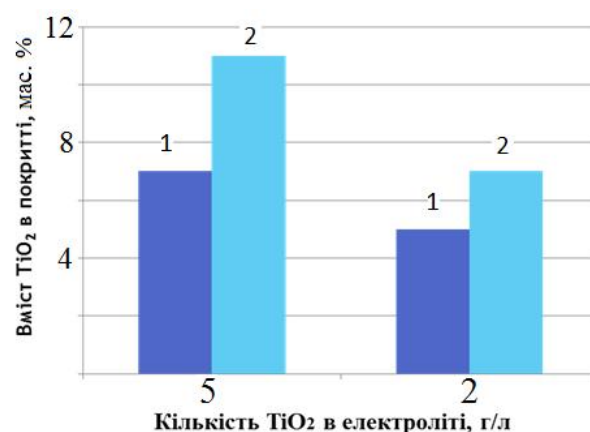
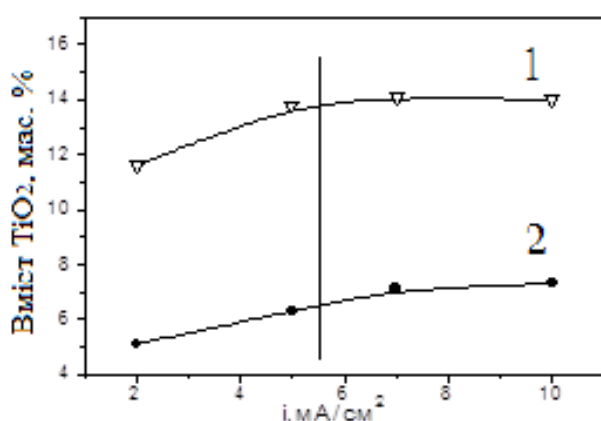


Рис. 13. Кількість TiO_2 у композиційному покритті залежно від анодної густини струму, що одержано з електролітів:

1) $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол})}$; 2) $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 5,0 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол})}$

Рис. 14. Кількість TiO_2 у композиційному покритті залежно від вмісту колоїдних часточок в електроліті: 1) $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + X \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол})}$; 2) $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + X \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_{2(\text{кол})}$

При цьому максимальний інтерес становлять суспензійні метансульфонатні електроліти, що мають агрегативну стійкість. Їх використання дозволить одержувати композити стабільного складу, який можна змінювати в широких межах.

Фізико-хімічні властивості композитів суттєво відрізняються від плюмбум(IV) оксиду і визначаються їх складом. Включення часточок дисперсної фази веде до значних змін морфології осаду, що є матрицею PbO_2 , у яку впроваджені часточки дисперсної фази субмікронних і нанорозмірів. Фазовий склад плюмбум(IV) оксиду в композиті і його текстура залежать від вмісту часточок дисперсної фази в суспензійному електроліті та умов осадження.

У цьому розділі розглянуті електрокаталітичні процеси на електродах на основі PbO_2 при високих анодних потенціалах.

Виділення кисню на матеріалах на основі PbO_2 може бути задовільно описано в рамках механізму, запропонованого Павловим зі співробітниками. При цьому лімітуючою стадією є перенесення другого електрона (електрохімічна десорбція). Склад електроліту осадження значно впливає на перенапругу РВК на матеріалах на основі PbO_2 . Так, наприклад, спостерігається екстремальна залежність перенапруги РВК від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті, що обумовлено зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду, що приводять, у свою чергу, до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок. Введення в матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях катіонних вакансій або часточок оксидів вентильних металів, як правило, приводить до збільшення перенапруги РВК за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода. Виключення становлять $\text{PbO}_2\text{-Ce}$, оскільки при впровадженні окисненої форми іонів Ce^{4+} у кристалічній зоні утворюється CeO_2 , що полегшує протікання реакції виділення кисню (рис. 15 і рис. 16).

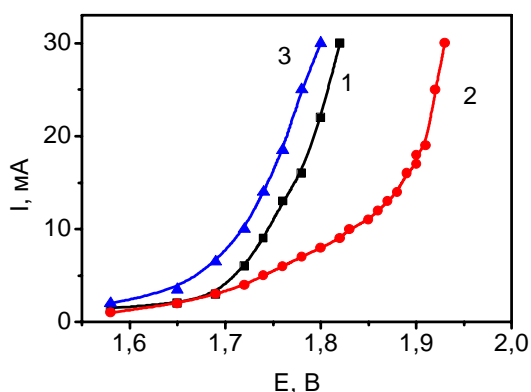


Рис. 15. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO_4 на покриттях, одержаних з розчинів: 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1) + 0,01 М X, де X – Bi^{3+} (2), Ce^{3+} (3)

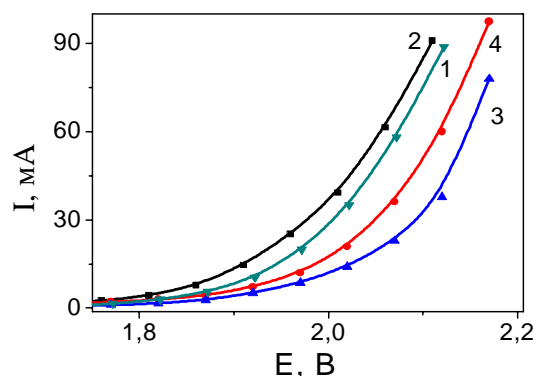


Рис. 16. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO_4 на покриттях, одержаних з розчинів: 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1) + X г/дм³ TiO_2 : 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 5,0

Також було досліджено процес деструкції органічних речовин. Необхідно враховувати, що процес окиснення органічних речовин не обов'язково є прямим електрохімічним. Досить висока ймовірність, коли він відбувається за рахунок окиснювачів, що утворюються в первинній електрохімічній реакції, наприклад, утворення гідроксил-радикалів або озону. По суті такий є вторинним хімічним.

Загальний механізм окиснення органічних сполук ароматичної природи буде містити в собі окиснення речовини до проміжних продуктів хіноїдної структури, реакції розкриття ароматичного кільця і утворення аліфатичних продуктів (в основному кислот), а у граничному ідеальному випадку – повну мінералізацію до CO_2 і H_2O .

Слід зазначити, що процеси електроокиснення на немодифікованому і модифікованих діоксидносвинцевих електродах протікають якісно однаково і відрізняються тільки швидкістю. Константа швидкості реакції залежить від складу електродного матеріалу і змінюється в залежності від природи і вмісту іонних добавок у PbO_2 .

Так залежність від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті має екстремальний характер з максимумом при концентраціях $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 0,1 - 0,3 моль/дм³. При цьому хімічний склад плюмбум(IV) оксиду практично не змінюється. Однак, у цьому випадку, як і в умовах виділення кисню, важливе значення мають структурні фактори. Максимальна електрокаталітична активність досягається при збільшенні частки α -фази, з одного боку, і збільшенні кристалічної зони оксиду, з іншого, що веде до збільшення кількості міцнозв'язаних з поверхнею оксигенвмісних частинок, які беруть участь в електрохімічному окисненні ароматичних речовин.

Максимальний інтерес для електрохімічного руйнування органічних речовин становлять модифіковані Бісмутом діоксидносвинцеві електроди, а також композиційні матеріали на основі PbO_2 , що містять у своєму складі наночасточки TiO_2 . Які мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних частинок і паралельному протіканню фотокаталітичних процесів на TiO_2 -центрах, що забезпечує додаткову кількість оксигенвмісних окиснювачів радикальної і перекисної природи (табл. 7).

Таблиця 7

Константа швидкості деструкції 4-нітроаніліну
(електроліт осадження: 0,1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)

Анодний матеріал	Константа швидкості $k \cdot 10^2$, хв ⁻¹
PbO_2	1,68
PbO_2 –1,81 мас.% Bi	2,76
PbO_2 –4,6 мас.% TiO_2	2,33
PbO_2 –13,8 мас.% TiO_2	4,45

Як впливає з одержаних даних, швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні (ОН-радикалів), що утворюються в процесі електролізу у вигляді інтермедіатів окиснення води, і що беруть участь у наступних гомогенних хімічних реакціях з органічними субстратами в розчині електроліту. У зв'язку із цим доцільним є використання кількості утворюваних гідроксил-радикалів як оцінного параметра при прогнозуванні електрокаталітичних властивостей матеріалів стосовно окиснення органічних сполук.

У восьмому розділі розглянуті основи створення складових малозношуваних анодів з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду.

Використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу, що полягає в електроосажденні тонкого несучільного шару платини (2 г/см^2) на поверхню металевої (Ti) або оксидної (Ebonex[®]) підложки з наступним термообробленням в повітряній атмосфері дозволяє формувати композиційні перехідні шари, що являють собою оксидтитанову матрицю, у якій диспергована металева платина.

Хімічний і фазовий склад одержаного шару, його фізико-хімічні, а також електрокаталітична активність стосовно реакції виділення кисню залежать від температури оброблення на повітрі. Напівпровідникові властивості композиційних перехідних шарів $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Pt}$ обумовлені утворенням титан(IV) оксиду, що є напівпровідником n-типу. При цьому зі збільшенням температури оброблення, як правило, зростає потенціал плоских зон і число носіїв. Аномально високі значення нахилів поляризаційних кривих РВК обумовлені присутністю напівпровідникової складової у вигляді зони об'ємного заряду.

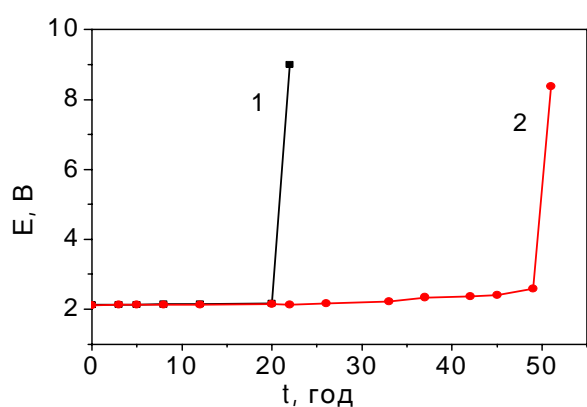


Рис.17. Залежність потенціалу від часу поляризації при 500 мА/см^2 в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ для електродів, одержаних з електролітів складу:

1 - $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$,

2 - $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

Термін слугування МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаного електроосажденням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для наноконпозиційних покриттів $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній щільності струму 500 мА/см^2 (рис. 17).

Термін слугування МЗА значною мірою визначається природою підложки і температурою формування перехідного шару. Максимальний ресурс роботи анодів спостерігався при температурі оброблення 410°C як при використанні Ebonex[®], так і титану в якості підложок. У першому випадку максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при 500 мА/см^2 становила 325 годин (рис. 18), а в другому – близько 800 годин з активним покриттям $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$, що перевершує стандартну систему в 16 і 40 разів (рис. 19), відповідно.

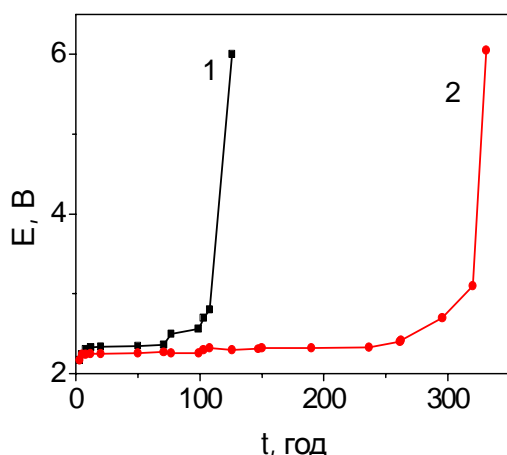


Рис. 18. Залежність потенціалу від часу поляризації при 500 мА/см^2 в $1\text{ М Н}_2\text{SO}_4$ для електродів, одержаних з електролітів складу: 1 - $0,1\text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 2 - $0,1\text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2\text{ г/дм}^3\text{ TiO}_2$, осаджених на підложку Ebonex[®]/Pt, термооброблену при 410°C

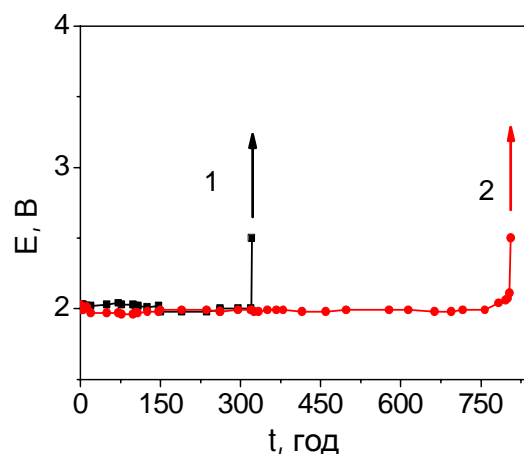


Рис. 19. Залежність потенціалу від часу поляризації при 500 мА/см^2 в $1\text{ М Н}_2\text{SO}_4$ для електродів, одержаних з електролітів складу: 1 - $0,1\text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 2 - $0,1\text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1\text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2\text{ г/дм}^3\text{ TiO}_2$, осаджених на підложку Ti/Pt, термооброблену при 410°C .

Необхідно відзначити, що часткове або повне руйнування активного покриття на титановій підложці не приводить до руйнування перехідного шару. У зв'язку з недостатньою електропровідністю не рекомендується використовувати аноди з підложкою з Ebonex[®] при високих анодних густинах струму через їхній розігрів і прискореного механічного руйнування активного покриття.

У дев'ятому розділі узагальнені рекомендації по керованому синтезу і застосуванню електрокаталізаторів на основі PbO_2 .

Оскільки умови реалізації і природа цільового процесу сильно відрізняються, не існує універсального анодного матеріалу. Однак, це не означає, що створення анодів з заданими функціональними властивостями для конкретних задач є хаотичним і не має загальних закономірностей. На наш погляд найбільш раціональним підходом є використання базового матеріалу з задовільною усередненою електрокаталітичною активністю і селективністю до групи процесів, що реалізуються за участю

окисненні органічних речовин при високих анодних потенціалах. Запропонований принцип дає можливість на першому етапі визначитись з природою електрокаталітичної матриці та базовим підходом до її електрохімічного синтезу, що дасть можливість за рахунок зміни умов електролізу і природи електроліту, а також використання добавок у розчині спрямовано змінювати активність і селективність цільового процесу під конкретну задачу. Такий підхід також спрощує вирішення проблеми подовження терміну використання анодів в реальних умовах експлуатації за рахунок керування зазначеним параметром шляхом зміни природи перехідного шару між металічним колектором току і оксидним електрокаталізатором.

В роботі були одержані 2 типи електрокаталізаторів: 1 – з високою електрокаталітичною активністю до окиснення компонентів електролітів, в тому числі органічних речовин ароматичної природи; 2 – з високою електрокаталітичною активністю за відношенням до реакції виділення кисню і низькою селективністю до окиснення компонентів розчинів.

До першої групи входять матеріали на основі PbO_2 , одержані з метансульфонатних електролітів, як не модифіковані, так і модифіковані іонами $[\text{NiF}_6]^{4-}$ і Bi^{3+} , а також композити $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ різного складу. Ці матеріали характеризуються значною кількістю лабільних кисневмісних часточок в області РФС спектра $\text{O}1s$ і продукують при електролізі значні кількості гідроксил-радикалів в приелектродній зоні. Такі аноди рекомендується використовувати для процесів електрохімічного руйнування органічних сполук (константа швидкості таких процесів більша в 2-5 разів в порівнянні з матеріалами, осадженими з нітратних електролітів). Швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні (ОН-радикалів), що утворюються в процесі електролізу у вигляді інтермедіатів окиснення води, і які беруть участь у наступних гомогенних хімічних реакціях з органічними субстратами в розчині електроліту. У зв'язку із цим доцільним є використання кількості анодно-генерованих гідроксил-радикалів як оцінного параметра при прогнозуванні електрокаталітичних властивостей матеріалів стосовно окиснення органічних сполук.

До другої групи входять матеріали на основі PbO_2 , модифіковані іонами Ce^{3+} , Sn^{4+} і $[\text{SnF}_6]^{2-}$. Такі матеріали характеризуються зменшеною у порівнянні з немодифікованим плюмбум(IV) оксидом перенапрягою виділення кисню, а також активністю до окиснення органічних речовин. Як правило, такі матеріали характеризуються значною кількістю інертних (міцнозв'язаних) кисневмісних часточок в області РФС спектра $\text{O}1s$. Такі аноди рекомендується використовувати в гальванотехніці та гідрометалургії.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана важлива наукова проблема розвитку теорії керованого електрохімічного синтезу мікрomodифікованих і композиційних оксидних каталізаторів на основі PbO_2 з метансульфонатних електролітів, а також встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, складом, властивостями та електрокаталітичною активністю.

1. Електрокристалізація плюмбум(IV) оксиду з електролітів на основі метансульфонової кислоти може бути задовільно описана прогресивною моделлю нуклеації з формуванням кристалів у вигляді циліндрів. Процес формування покриття плюмбум(IV) оксиду починається з утворення кристалів α -фази. Надалі, залежно від складу електроліту і умов електролізу, кристали α - і β -фази можуть формуватися одночасно, а рівноважний фазовий склад покриття визначається співвідношенням між кінетичними константами зростання кристалів α - і β -фаз. Основною відмінністю від оксидів, одержаних з нітратних розчинів, є значний вміст α -фази, яке може змінюватися в межах від 17 до 90%. При цьому осади є полікристалічними і характеризуються меншим розміром кристалів.

2. Процес електроосадження плюмбум(IV) оксиду можна описати чотирістадійною кінетичною схемою (2 стадії перенесення заряду і 2 хімічні), у якій електроактивними частками є метансульфонатні комплекси плюмбуму різного складу. При низьких поляризаціях лімітуючою є кінетична стадія перенесення другого електрона, а при високих – дифузія електроактивних частинок до поверхні електрода. Спостережувана екстремальна залежність швидкості реакції від концентрації метансульфонат-іонів обумовлена одночасним впливом двох протилежно спрямованих факторів: зменшенням заряду електроактивних частинок і поверхні електрода з однієї сторони і ефектом інгібування специфічно сорбованими метансульфонат-іонами з іншої. Залежно від складу електроліту і гідродинамічних умов перебігу процесу можливе осадження якісних ненапружених осадів з доброю адгезією до підложки товщиною до 2 мм у діапазоні щільностей струму 2 – 180 mA/cm^2 .

3. Введення іонних добавок у метансульфонатні електроліти приводить до інгібування процесу електроосадження PbO_2 , внаслідок зменшення числа активних центрів за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду, не змінюючи при цьому механізму процесу в цілому. Іонні добавки впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксиду за механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні по місцях катіонних вакансій заміняючи Pb^{2+} , так і в кристалічній замість Pb^{4+} (залежно від іонного радіуса добавки і заряду). У зв'язку із цим вони впливають на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилування поверхневого шару оксиду.

4. Запропонована розширена кінетична схема, яка дозволяє задовільно описати отримані експериментальні результати з електроосадження плюмбум(IV) оксиду із суспензійних метансульфонатних електролітів і пояснити екстремальну залежність швидкості процесу від вмісту часточок дисперсної фази, що не мають власною електрохімічної активності. Використання суспензійних електролітів дозволяє одержувати композиційні матеріали, які являють собою матрицю з плюмбум(IV) оксиду наповнену частками дисперсної фази. Склад композиційного матеріалу залежить від режимів електролізу, заряду часточок дисперсної фази і електрода, а також швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду, концентрації компонентів у розчині і колоїдно-хімічних властивостей суспензійних електролітів. Варіюючи режимами електролізу і склад електроліту можна одержувати композиційні матеріали, що містять до 27% часточок дисперсної фази.

5. Розроблені агрегативно стійкі суспензійні метансульфонатні електроліти із середнім розміром часточок дисперсної фази близько 14 нм і їх вмістом у розчині до 5 г/дм³. Використання електролітів даного типу дозволяє одержувати композити PbO₂-TiO₂ стабільного складу товщиною до 2 мм. Фазовий склад фізико-хімічні властивості композитів, одержаних з електролітів даного типу, залежать від складу електроліту, режимів електролізу, температури розчину і гідродинамічних умов.

6. Склад електроліту осадження і режими електролізу значно впливають на перенапругу РВК на матеріалах, які одержано на основі плюмбум(IV) оксиду. Спостережувана екстремальна залежність перенапруги РВК від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду, що приводять, у свою чергу, до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок. Введення в матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях катіонних вакансій або часточок оксидів вентильних металів, як правило, приводить до збільшення перенапруги РВК за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода.

7. Швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм Оксигену в приелектродній зоні (ОН-радикалів.). Композиційні матеріали на основі плюмбум(IV) оксиду, що містять у своєму складі, іони бісмуту(III) або наночастки титан(IV) оксиду мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних частинок, а також паралельному перебігу фотокаталітичних процесів на TiO₂-центрах. Останнє сприяє генерації додаткової кількості оксигенвмісних окиснювачів радика-

льної і перекисної природи, які беруть участь у вторинних хімічних реакціях в процесі окисної деструкції органічних речовин.

8. Термін слугування МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаного електроосадженням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для наноконпозиційних покриттів PbO_2-TiO_2 зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній щільності струму 500 mA/cm^2 . Ресурс роботи МЗА значною мірою визначається природою підложки і температурою формування перехідного шару. Максимальний термін слугування анодів спостерігався при температурі оброблення 410°C як при використанні Ebonex[®], так і титану в якості підложок. У першому випадку максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при 500 mA/cm^2 становила 325 годин, а в другому – близько 800 годин з активним покриттям PbO_2-TiO_2 , що перевершує стандартну систему в 16 і 40 раз, відповідно.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Velichenko, A. B. Electrochemical incineration of some phenolic compounds and MTBE / A.B. Velichenko, **T. Luk'yanenko**, L. Dmitrikova, R. Amadelli // NATO Science for Peace and Security: chapter of book. Series C. Environmental Security, 2012. Environmental and food Safety and Security for South-East Europe and Ukraine. – 2012. – P. 145 – 155. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

2. Величенко, А. Б. Электрохимическое разрушение метилтретбутилового эфира / А.Б. Величенко, **Т.В. Лукьяненко**, Л.В. Дмитрикова, Г.В. Коршин // Вопросы химии и химической технологии.- 2006. – № 4. – С. 154 – 160. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено експериментальні дослідження електрокаталітичної активності матеріалі на основі PbO_2 , проведена обробка і узагальнення результатів.*)

3. Величенко, А. Б. Электросинтез и физико-химические свойства композиционных PbO_2-TiO_2 -анодных материалов / А.Б. Величенко, **Т.В. Лукьяненко**, В.А. Качала, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии.- 2007. – № 4. – С. 109 – 113. (*Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

4. Кныш, В. О. Электросинтез композиционных оксидных материалов из суспензийных электролитов та їх фізико-хімічні властивості / В.О. Кныш, **Т.В. Лук'яненко**, Д. Девіль, О.Б. Величенко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – вип. 399-400. Серія: Хімія. — С. 147–149. (*Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

периментальних досліджень щодо синтезу композиційних PbO₂-TiO₂-анодних матеріалів, узагальнення та інтерпретація результатів.)

5. Груздева, О. В. Електроосадження PbO₂ з метансульфонатних електролітів / О.В. Груздева, **Т.В. Лук'яненко**, Р. Амаделі, О.Б. Величенко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – вип.401. Серія: Хімія. – С. 29–31. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень впливу складу електроліта осадження на процеси формування діоксидносвинцевої плівки, обробка, інтерпретація та узагальнення результатів.)*

6. Величенко, А. Б. Композиционные материалы PbO₂-TiO₂: электросинтез и физико-химические свойства / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, **Т.В. Лукьяненко**, Д. Девильи, Ф. И. Данилов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 6. – С.955–960. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)*

7. Величенко, А. Б. Электроосаждение композиционных материалов PbO₂-ZrO₂ / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, **Т.В. Лукьяненко**, Д. Девильи, Ф.И. Данилов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 11. – С.1345–1351. *(Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено узагальнення результатів, запропоновані гіпотези відносно природи впливу часточок дисперсної фази на електроосадження PbO₂.)*

8. Величенко, А. Б. Композиционные электроды PbO₂-TiO₂ / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, **Т.В. Лукьяненко**, Ф.И. Данилов, Д. Девильи // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, № 3. – С.302–307. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)*

9. Величенко, А. Б. Электроосаждение композиционных материалов PbO₂-Ti и их физико-химические свойства / А.Б. Величенко, В.А. Кныш, **Т.В. Лукьяненко**, Ф.И. Данилов, Д. Девильи // Электрохимия. – 2009. – Т.45, №7. – С.834–839. *(Особистий внесок здобувача: проведено експериментальні дослідження впливу часточок дисперсної фази на електроосадження та фізико-хімічні властивості композиційного матеріала на основі плюмбум (IV) оксида, обробку і узагальнення результатів, запропоновано механізм влучення часточок Ti до PbO₂, підготовлений рукопис.)*

10. Velichenko, A. B. Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions / А.В. Velichenko, R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, **T.V. Luk'yanenko**, F.I. Danilov // Journal of Power Sources. – 2009. – V.191. – P.103–110. *(Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено експериментальні дослідження на Pt електроді, обробку і узагальнення результатів, запропоно-*

вано механізм електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів, підготовлений рукопис.)

11. Velichenko, A. B. Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO_2 / A.B. Velichenko, R. Amadelli, V.A. Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, F.I. Danilov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – V.632. – P.192-196. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)

12. Amadelli, R. Composite PbO_2 - TiO_2 materials deposited from colloidal electrolyte: Electrosynthesis, and physicochemical properties / R. Amadelli, L. Samiolo, A.B. Velichenko, V.A. Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, F.I. Danilov // Electrochimica Acta. – 2009 – V.54. – P.5239–5245. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів.)

13. Груздева, Е. В. Влияние NaF на электроосаждение PbO_2 из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, **Т.В. Лукьяненко**, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 4. – С. 161–164. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведена обробка і узагальнення результатів, запропоновано механізм впливу іонів флюору на електроосадження PbO_2 та модифікування діоксида свинцю.)

14. **Лукьяненко, Т. В.** Электролитическое окисление органических веществ на электрокатализаторах на основе діоксида свинца / **Т.В. Лукьяненко**, О.И. Касьян, Л.В. Дмитрикова, Р. Амаделли // Вопросы химии и химической технологии. – 2011 – № 4(2). – С. 31–34. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)

15. Velichenko, A. B. Electrodeposition PbO_2 - TiO_2 and PbO_2 - ZrO_2 and its physicochemical properties / A.B. Velichenko, V.A. Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, Yu.A. Velichenko, D. Devilliers // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 131. – P. 686-693. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)

16. Шмычкова, О. Б. Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидно-свинцовых анодах, микромодифицированных ионами Ni^{2+} / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко**, Л.В. Дмитрикова, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 3. – С. 167–171. (Особистий внесок здобувача: проведено експериментальні дослідження електрокаталітичних процесів при високих анодних потенціалах на модифікованих PbO_2 анодах, обробку та узагальнення результатів, запропонована схема протікання цих процесів, підготовлений рукопис.)

17. Kasian, O. Electrochemical Behavior of Platinized Ebonex[®] Electrodes / O. Kasian, **T. Luk'yanenko**, A. Velichenko, R. Amadelli // International Journal of Electrochemical

Science. – 2012. – V. 7. – P. 7915–7926. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлений рукопис.*)

18. Velichenko, A. PbO₂ based compositematerials deposited from suspension electrolytes: electrosynthesis, physico-chemical and electrochemical properties / A. Velichenko, V. Knys, **T. Luk'yanenko**, L. Dmitrikova, Yu. Velichenko, D. Devilliers // Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – V. 6, № 2. – P. 123–133. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

19. Касьян, О. И. Электрохимические свойства анодов Ebonex[®]/Pt / О.И. Касьян, **Т.В. Лукьяненко**, Р. Амаделли, А. Б. Величенко // Электрохимия. – 2013. – Т.49, №6. – С.627–632. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлений рукопис.*)

20. Касьян, О. И. Электрохимические свойства термообработанного платинированного титана / О.И. Касьян, **Т.В. Лукьяненко**, А.Б. Величенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 517–525. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

21. Величенко, А. Б. Физико-химические свойства и электрохимическое поведение материалов на основе Ebonex[®]/Pt / А.Б. Величенко, О.И. Касьян, **Т.В. Лукьяненко**, Р. Амаделли, П.Ю. Демченко, Р.Е. Гладышевский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 641–648. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

22. Kasian, O. I. Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex[®] with low content of Pt / О.И. Kasian, **T.V. Luk'yanenko**, Р. Demchenko, R.E. Gladyshevskii, А.В. Velichenko // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 109. – P. 630–637. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлений рукопис.*)

23. Shmychkova, O. Bismuth doped PbO₂ coatings: morphology and electrocatalytic properties / О. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, А. Velichenko // Universal Journal of Chemistry. – 2013. – V. 1, № 2. – P. 30–37. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

24. Shmychkova, O. Bi-doped PbO₂ anodes: electrodeposition and physico-chemical properties / О. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, А. Velichenko, L. Meda, R. Amadelli //

Electrochimica Acta. – 2013. – V. 111. – P. 332–338. (*Особистий внесок здобувача: проведено експериментальні дослідження електрокаталітичних процесів при високих анодних потенціалах на матеріалах на основі PbO₂, підготовлений рукопис.*)

25. Shmychkova, O. Electrodeposition of Ce-doped PbO₂ / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Velichenko // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2013. – V. 706. – P. 86–92. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів.*)

26. Shmychkova, O. Influence of Bi³⁺ ions on kinetics of lead dioxide electrodeposition from methanesulfonate electrolytes / O. Shmychkova, A. Magamedova, D. Girenko, **T. Luk'yanenko**, A. Velichenko // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 4. – P. 365–368. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

27. Шмычкова, О. Б. Физико-химические свойства и электрокаталитическая активность модифицированных диоксидносвинцовых анодов / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко**, Л.В. Дмитрикова, Р. Амаделли, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 208–213. (*Особистий внесок здобувача: проведено експериментальні дослідження електрокаталітичних процесів при високих анодних потенціалах на модифікованих PbO₂ анодах, узагальнення та інтерпретація результатів.*)

28. Шмычкова, О. Б. Влияние ионов церия на закономерности электроосаждения диоксида свинца / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко**, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 191–195. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

29. Shmychkova, O. Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, R. Amadelli, A. Velichenko // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2014. – Vol. 717-718. – P. 196–201. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

30. Шмычкова, О. Б. Физико-химические свойства PbO₂-анодов, модифицированных ионами Bi³⁺ / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко**, Л.В. Дмитрикова, А.Б. Величенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 192–197. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

31. Kasian, O. I. Anodes based on Pt doped titanium sub-oxides / O.I. Kasian, **T.V. Luk'yanenko**, R. Amadelli, A.B. Velichenko // ECS Transactions – 2014. – Vol. 58,

№ 19. – Р. 75–84. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

32. Шмычкова, О. Б. Модифицированные ионами церия PbO_2 аноды / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко**, Р. Амаделли, А.Б. Величенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 405–410. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

33. **Лукьяненко, Т. В.** Электрохимическая конверсия салициловой кислоты и ее производных на модифицированных ионами Bi^{3+} и Ce^{3+} диоксидносвинцовых анодах / **Т.В. Лукьяненко**, В.А. Кныш, О.Б. Шмычкова, Л.В. Дмитрикова, К.Ю. Калинина, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 2. – С. 34–40. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлений рукопис.*)

34. Shmychkova, O. Early stages of nucleation and growth of lead dioxide / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Piletska, A. Velichenko // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 4. – С. 36–39. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір моделей щодо розрахунку закономірностей початкових стадій кристалізації, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлений рукопис.*)

35. Shmychkova, O. Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Piletska, A. Velichenko, R. Gladyshevskii, P. Demchenko // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 746. – Р. 57–61. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

36. Shmychkova, O. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Yakubenko, R. Amadelli, A. Velichenko // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 162. – Р. 346–351. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено експериментальні дослідження окислення 4-нітроаніліну, обробка і узагальнення результатів.*)

37. Шмычкова, О. Б. Влияние условий осаждения на фазовый состав материалов на основе диоксида свинца / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко**, А.Б. Величенко, Р.Е. Гладышевский, П.Ю. Демченко, Р. Амаделли // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, № 4. – С. 442–448. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

38. **Лукьяненко, Т. В.** Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов / **Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко, О.Б. Шмычкова** // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 3. – С. 23–37. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

39. Величенко, А. Б. Композиционные электрокатализаторы, содержащие оксиды вентильных металлов: получение, физико-химические свойства и электрокаталитическая активность / А.Б. Величенко, О.И. Касьян, В.А. Кныш, **Т.В. Лукьяненко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 2. – С. 5–24. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.*)

40. Velichenko, A. B. Electrosynthesis of nanocomposite $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ materials for electrochemical systems / A.B.Velichenko, V.A.Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, D.Devilliers // Abstracts presented at the 7th International Symposium on New Nano Materials for Electrochemical Systems. – 24 – 27 June 2008, Montréal, Canada. P. 285–286. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів.*)

41. Velichenko, A. B. Kinetics of PbO_2 electrodeposition from methanesulfonic solutions / A.B. Velichenko, R. Amadelli, **T.V. Luk'yanenko**, E.V. Gruzdeva, F.I. Danilov // Abstracts presented at the 7th International Conference on Lead-Acid Batteries Labat 2008. – 9 – 10 June 2008, Varna, Bulgaria P. 153–156. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

42. Amadelli R. PbO_2 electrodeposition from methanesulfonic electrolytes and physicochemical properties of the resulting oxides / R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, **T.V. Luk'yanenko**, A.B. Velichenko // Abstracts presented at the 7th International Conference on Lead-Acid Batteries Labat 2008. – 9 – 10 June 2008, Varna, Bulgaria P. 157–160. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів.*)

43. Amadelli R. Composite $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ Materials: Electrosynthesis, and Physico-Chemical Properties / R. Amadelli, V.A. Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, A.B. Velichenko // Pergamon press. In.: Abstracts of 59 nd ISE Meeting. (Seville, 7 – 12 September, 2008). – Seville (Spain). – 2008. – P.87. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

44. Velichenko, A. B. Electrocatalysts based on lead dioxide: Electrosynthesis, physicochemical Properties and Electrocatalytic Activity / A.B. Velichenko, R. Amadelli,

T.V. Luk'yanenko, V.A. Knysh, L.V. Dmitrikova, F.I. Danilov // 7th ISE Spring Meeting: abstract of 7th ISE Spring Meeting (Szczyrk, 22 – 25 March, 2009). – Szczyrk (Poland), 2009. – P. 25. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

45. Velichenko, A.B. Composite PbO₂-TiO₂ materials deposited from colloidal methanesulfonate electrolyte: electrosynthesis, and Physico-Chemical Properties / A.B. Velichenko, R. Amadelli, V.A. Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, D.V. Girenko, L.V. Dmitrikova, F.I. Danilov // Pergamon press. In.: Abstracts of 61 nd ISE Meeting. (Nice, 26 September – 1 October, 2010). – Nice (France). – 2010. – P. 134. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

46. Devilliers, D. PbO₂ Based Composite Materials Deposited From Suspension Electrolytes: Electrosynthesis and use for the electrocatalytic destruction of MTBE / D. Devilliers, A.B. Velichenko, V.A. Knysh, **T.V. Luk'yanenko**, L.V. Dmitrikova, F.I. Danilov // The 62 ISE meeting: abstracts (Niigata, 11 – 16 September, 2011). – Niigata (Japan), 2011. – P. 98. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення результатів, підготовка тез доповідей.*)

47. Velichenko, A. B. Electrochemical incineration of some phenolic compounds and MTBE / A.B. Velichenko, **T.V. Luk'yanenko**, L.V. Dmitrikova, R. Amadelli // Environmental and food security and safety in southeast Europe and Ukraine: abstracts of NATO Advanced Research Workshop (ARW) (Dnipropetrovsk, 16 – 19 May, 2011). – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2011. – P. 19 – 20. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

48. Шмычкова, О. Б. Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // тези доповіді IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 4 – 6 квітня, 2012 р.). – Київ, 2012. – С. 160. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

49. Шмычкова, О. Б. Электроокисление п-нитроанилина на PbO₂-Ni²⁺ анодах / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // тези доповіді міжнародної наукової конференції «Технологія-2012» (м. Сєвєродонецьк, 6 – 7 квітня, 2012 р.). – Сєвєродонецьк, 2012. – ч. 2. – С.128–129. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

50. Шмычкова, О. Б. Электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидно-свинцовых анодах, модифицированных ионами никеля / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // тези доповіді Х Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 17 – 19 квітня, 2012 р.). – Харків, 2012. – С. 99. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів.*)

51. Шмычкова, О. Б. Диоксидно-свинцовые аноды, модифицированные ионами никеля / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // тези доповіді XIII Всеукраїнської конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 25 – 27 квітня, 2012 р.). – Київ, 2012. – С. 134. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів.*)

52. Шмычкова, О. Б. Модифицированные PbO₂-аноды для очистки сточных вод / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // тезисы докладов X международной научно-практической конференции «Вода: проблемы и решения» (г. Днепропетровск, 20 сентября, 2012 р.). – Днепропетровск, 2012. – С. 191 – 192. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів.*)

53. Шмычкова, О. Б. Получение и физико-химические свойства Se-PbO₂-анодов / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // Хімія та сучасні технології: тези доповіді VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Дніпропетровськ, 24 – 26 квітня, 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 219–220. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

54. Shmychkova, O. The Electrodeposition Kinetics of Modified Lead Dioxide / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Velichenko // 4 International youth Science festival “Litteris et Artibus” Chemistry and Chemical Technology: abstracts (Lviv, 21 – 23 November, 2013). – Lviv (Ukraine), 2013. – P. 154–155. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів.*)

55. Шмычкова, О. Б. Физико-химические свойства и электрокаталитическая активность модифицированных PbO₂-анодов / О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // Сучасні проблеми хімії: тези доповіді XIV Міжнародної конференції студентів та аспірантів (м. Київ, 15 – 17 травня, 2013 р.). – Київ, 2013. – С. 189. (*Особистий внесок здобувача: одержані модифіковані діоксидно-свинцеві матеріали для фізичних досліджень, проведено обробку і узагальнення результатів.*)

56. Shmychkova, O. Morphology and structure of doped PbO_2 / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Velichenko // XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: abstracts (Lviv, 22 – 26 September, 2013). – Lviv (Ukraine), 2013. – P. 07. (*Особистий внесок здобувача: одержані мікрomodифіковані діоксидно-свинцеві матеріали для фізичних досліджень, проведено обробку і узагальнення результатів.*)

57. Shmychkova, O. Bismuth doped PbO_2 coatings: morphology and electrocatalytic properties / O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, A. Velichenko // II International conference Applied Physico-Inorganic Chemistry: abstracts (Sevastopol, 23 – 26 September, 2013). – Sevastopol (Ukraine), 2013. – P.269–270. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповідей.*)

58. Velichenko, A. Influence of ionic dopants on physico-chemical properties of PbO_2 , deposited from methanesulfonate electrolytes / A. Velichenko, O. Shmychkova, **T. Luk'yanenko**, R. Amadelli // Abstracts presented at the 9th International Conference on Lead-Acid Batteries Labat 2014. – 13 – 16 June 2014, Varna, Bulgaria P. F 64–67. (*Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.*)

59. **Лукьяненко, Т.** Электроосаждение композитов на основе PbO_2 из суспензионных электролитов / **Т. Лукьяненко**, В. Кныш, А. Величенко // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології: тези доповіді Всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Київ, 20 – 21 листопада, 2014 р.). – К.: НУХТ, 2014. – С. 56–57. (*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів дослідження, проведено узагальнення результатів, запропоновано механізм електроосадження PbO_2 , підготовлені тези доповідей.*)

60. Величенко, А. Влияние условий синтеза оксидных систем на основе PbO_2 и $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-Pt}$ на их состав и физико-химические свойства / А. Величенко, О. Касьян, **Т. Лукьяненко** // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології: тези доповіді Всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Київ, 20 – 21 листопада, 2014 р.). – К.: НУХТ, 2014. – С. 19–20. (*Особистий внесок здобувача: одержані мікрomodифіковані діоксидно-свинцеві матеріали для фізичних досліджень, проведено обробку і узагальнення результатів.*)

61. Пилецкая, А. А. Ранние стадии кристаллизации и роста диоксида свинца / А.А. Пилецкая, О.Б. Шмычкова, **Т.В. Лукьяненко** // Хімія та сучасні технології: тези доповіді VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27 – 29 квітня, 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 95–96.

(Особистий внесок здобувача: проведені розрахунки кінетичних закономірностей початкових стадій нуклеації, узагальнені результати.)

62. Лукьяненко Т. В. Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов / Т.В. Лукьяненко, О.Б. Шмычкова, А.Б. Величенко // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 110–111. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису.)*

АНОТАЦІЯ

Лук'яненко Т.В. Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO_2 з метансульфонатних електролітів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2016.

Дисертаційна робота присвячена встановленню загальних закономірностей нуклеації і електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів, а також впливу хімічного і фазового складу одержаних матеріалів на фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність.

Встановлено, що в присутності метансульфонат-іонів в електроліті прискорюється нуклеація PbO_2 . На відміну від нітратних електролітів, при використанні метансульфонатних розчинів переважаючою алотропною формою є α -фаза PbO_2 . Виявлена екстремальна залежність швидкості осадження оксиду від концентрації метансульфонат-іонів у розчині, що обумовлена їх адсорбцією на електроді і утворенням метансульфонатних комплексів плюмбуму. Використання іонних добавок приводить до інгібування електроосадження PbO_2 за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду. При цьому вони впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксид за механізмом іонного обміну. У результаті цього добавки впливають на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилювання поверхневого шару оксиду, а також електрокаталітичну активність одержаних матеріалів. Виявлена екстремальна залежність швидкості електроосадження PbO_2 від вмісту часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності. Запропонована розширена кінетична схема, яка враховує як комплексоутворення, так і утворення електроактивних частинок, до складу яких входять колоїдні частки оксидів вентильних металів. Виявлена екстремальна залежність перенапруги реакції виділення кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження, яка обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності PbO_2 .

Ключові слова: електрокаталіз, мікрomodифіковані PbO₂ електроди, композиційні PbO₂ електроди, електрохімічна кінетика анодних процесів, електроосадження оксидів, електрокристалізація.

АННОТАЦІЯ

Лукьяненко Т.В. Электроосаждение композиционных электрокатализаторов на основе PbO₂ из метансульфонатных электролитов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственное высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепро, 2016.

Диссертационная работа посвящена установлению общих закономерностей нуклеации и электроосаждения диоксида свинца из метансульфонатных электролитов, а также влиянию химического и фазового состава полученных материалов на физико-химические свойства и электрокаталитическую активность.

Установлено, что в присутствии метансульфонат-ионов в электролите ускоряется нуклеация PbO₂. В отличие от нитратных электролитов, при использовании метансульфонатных растворов преобладающей алотропной формой является α-фаза PbO₂. Выявленная экстремальная зависимость скорости осаждения оксида от концентрации метансульфонат-ионов в растворе, что обусловлена их адсорбцией на электроде и образованием метансульфонатных комплексов свинца. Использование ионных добавок приводит к ингибированию электроосаждения PbO₂ за счет адсорбции ионов на поверхности растущего осадка. При этом они внедряются в растущий диоксид свинца по механизму ионного обмена. В результате этого добавки влияют на фазовый состав покрытия и степень гидроксирования поверхностного слоя оксида, а также электрокаталитическую активность полученных материалов.

Выявленная экстремальная зависимость скорости электроосаждения PbO₂ от содержимого частей дисперсной фазы, которые не имеют собственной электрохимической активности. Предложена расширенная кинетическая схема, которая учитывает как комплексообразование, так и образование электроактивных частей, в состав которых входят коллоидные части оксидов вентильных металлов.

Выявленная экстремальная зависимость перенапряжения реакции выделения кислорода от содержания метансульфонат-ионов в электролите осаждения, которая обусловлена изменением фазового состава и степени кристалличности PbO₂.

Разработаны агрегативно стойкие суспензионные метансульфонатные электролиты со средним раз мером частиц дисперсной фазы около 14 нм и их содержанием в растворе до 5 г/дм³. Использование электролитов данного типа позволяет получать

композиты $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ стабильного состава толщиной до 2 мм. Фазовый состав, физико-химические свойства композитов, полученных из электролитов данного типа, зависят от состава электролита, режимов электролиза, температуры раствора и гидродинамических условий.

Ключевые слова: электрокатализ, микромодифицированные PbO_2 электроды, композиционные PbO_2 электроды, электрохимическая кинетика анодных процессов, электроосаждения оксидов, электрокристаллизация.

SUMMARY

Luk'yanenko T. V. Electrodeposition of PbO_2 -based composite electrocatalysts from methanesulfonate electrolytes. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Chemical Science by speciality 02.00.05 – electrochemistry. State Higher Education Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2016.

General regularities of nucleation and electrodeposition of PbO_2 from methanesulfonate electrolytes have been explored in the work. The influence of chemical and phase composition of the materials involved in physicochemical properties and electrocatalytical activity has been established.

It has been found that lead dioxide nucleation accelerates in the presence of methanesulfonate ions in the deposition electrolyte. Unlike nitrate bath, α -phase of PbO_2 in the methanesulfonate solution is the predominant allotropic modification. An identified extreme dependence of the oxide deposition rate on the concentration of methanesulfonate ions in the solution is caused by the formation of lead methanesulfonate complexes and their adsorption on the electrode. The presence of ionic additives in the solution leads to inhibition of PbO_2 electrodeposition due to adsorption of those ions on the surface of growing deposit. Additives are considered to be included into growing lead dioxide by ion exchange mechanism. As a result, dopants affect both phase composition of the coating and hydroxylation degree of the oxide surface layer as well as electrocatalytic activity of the obtained materials. An extreme dependence of the electrodeposition rate of lead dioxide on the content of dispersed phase particles, which does not have their own electrochemical activity, has been identified. Proposed extended kinetic scheme takes into account both complexation and formation of electroactive particles that include parts of colloidal valve metal oxides. Revealed extreme dependence of the oxygen evolution reaction overvoltage on the content of methanesulfonate ions in the deposition electrolyte is caused by the change in phase composition and degree of crystallinity of PbO_2 .

Key words: electrocatalysis, micromodification of PbO_2 electrodes, composite PbO_2 electrodes, electrochemical kinetics, anodic processes, electrodeposition of oxides, electrocrystallization.