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

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

ШМИЧКОВА ОЛЕСЯ БОРИСІВНА

УДК 544.1;544.41, 544.47, 544.65:544.4, 541.13:541.183:541.138

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ PbO_2 ТА ЇХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

02.00.04 – фізична хімія

Реферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро – 2022

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення матеріалів із заданими функціональними властивостями є основним завданням сучасної фізичної хімії та хімічного матеріалознавства. Електрохімічні методи відрізняються від існуючих своєю дешевизною та умовною безреагентністю, завдяки чому для реалізації процесів немає потреби в створенні інфраструктури та в постачанні реактивів в місця обробки стічних вод.

Можливість застосування тих або інших оксидних систем за високих анодних потенціалів визначатиметься їх відповідністю загальним експлуатаційним вимогам, що висуваються до електродів і забезпечують високу швидкість та селективність цільового процесу. Відсутність універсального анодного матеріалу вимагає створення нових підходів до управління функціональними властивостями каталізатора.

У загальному випадку електрокаталітична активність електрода залежить від досить великого числа факторів, які можна об'єднати в дві великі групи: хімічні (які визначаються складом матеріалу) і структурні (що визначаються будовою). Взагалі, для оцінки електрокаталітичної активності матеріалу структурні та хімічні фактори необхідно розділити, що зробити вкрай важно, оскільки вони діють одночасно. Зміна хімічного складу покриття приводитиме до зміни морфології, фазового складу, текстури. І це є однією із проблем електрокаталізу.

На жаль, не існує можливостей створення універсального анодного матеріалу, який можна використати для всіх процесів. Оптимальна стратегія під час розробки нових анодів полягає у виборі базового матеріалу, що задовольняє загальним експлуатаційним вимогам, із наступним створенням на його основі активного шару електрокаталізатора відповідно до вимог конкретних цільових процесів. Таким матеріалом може бути PbO_2, який, як відомо, є одним із найбільш широко застосовуваних електрокаталізаторів для реакцій, що реалізуються за участі кисеньвмісних радикалів.

За високих анодних потенціалів більшість анодних процесів, таких як виділення кисню і озону, окиснення неорганічних і органічних речовин, проходять через початкову стадію утворення кисеньвмісних частинок радикального типу, адсорбованих на поверхні електрода. Оскільки такі

процеси описуються механізмами, що включає як мінімум одну однакову стадію, зокрема, першу стадію утворення адсорбованих гідроксил-радикалів, їх умовно об'єднують в одну велику групу, яка називається реакціями з перенесенням кисню.

Беручи до уваги таке розмаїття процесів, потрібно певним чином впливати на швидкість цільового процесу. Не завжди вдається селективно впливати тільки на один процес, оскільки вони не являються повністю незалежними. Типовими процесами, що реалізуються у водних розчинах на фоні виділення кисню, є окиснення органічних сполук і синтез сильних окисників (озон і гіпохлоритна кислота, тощо), які сильно залежать від природи каталізатора. Зміна швидкості навіть одного з цих процесів впливатиме на селективність цільового процесу.

Спроби прогнозування каталітичної активності змішаних чи модифікованих оксидів до сих пір не мали успіху. Необхідно відзначити, що інформативність різноманітних кореляцій між швидкістю реакції та фізико-хімічними властивостями електрокаталізатора є досить низькою. Це зумовлено низкою обставин, зокрема, відсутністю достовірної інформації про механізми реакцій та природу лімітуючих стадій, що реалізуються на різних електродах. Іншою перепоною є відсутність експериментальної можливості виділення впливу лише одного фактора в чистому вигляді навіть за проходження реакцій за однаковим механізмом. Наприклад, практична неможливість відокремлення хімічних та структурних факторів один від одного вимагає отримання достовірних експериментальних даних про закономірності проходження досліджуваних процесів за різних умов, і вплив умов формування електрокаталізатора з його фізико-хімічні властивості, тобто. виникає класична тріада: умови отримання – склад та властивості матеріалу – електрокаталітична активність.Вирішення поставленої задачі значно ускладнюється як відсутністю єдиної теорії електрокаталізу, так і методології синтезу електрокаталізаторів із високою електрокаталітичною активністю та селективністю у цільових процесах. Таким чином, виконання даної роботи є необхідним і актуальним.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізичної хімії ДНВЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» впродовж 2014-2022, згідно з планами науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний

університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Нанокомпозиційні 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.); «Електрохімічна руйнація токсичних органічних речовин ароматичної природи – забруднювачів водного середовища», номер державної реєстрації 0116U006896 (2016-2018 рр.); «Керований електрохімічний синтез композиційних матеріалів металоксид-поверхнево-активна речовина», номер державної реєстрації 0118U003397 (2018-2020 рр.); «Каталітичне руйнування залишків фармацевтичних препаратів у проточних системах», номер державної реєстрації 0121U109529 (2021-2022 рр.) та Національного фонду досліджень України «Умовно безреагентні системи обробки лікарняних стоків», номер державної реєстрації 0120U104861 (2020-2021 рр.).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – встановлення загальних закономірностей отримання композитних електрокаталізаторів системи PbO_2-ПАР (полімер) заданого складу, виявлення впливу добавок у електроліт на закономірності осадження, склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність композитів у реакціях руйнування ароматичних забруднювачів.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі:

− виявити вплив ПАР та полімерів різної природи на закономірності електрокристалізації та кінетику електроосадження PbO_2;

− встановити закономірності утворення композитів металоксид-ПАР і металоксид-полімер і визначити фактори керування складом композитів;

− оцінити вплив хімічного складу на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі PbO_2, а також електрокаталітичну активність і селективність у процесах окиснення за високих анодних потенціалів;

− визначити оптимальний склад електролітів та умови електролізу для ефективного руйнування ароматичних забруднювачів.

Вирішення цих задач сприятиме розвитку теорії електрокаталізу та дозволить розробити композитні матеріали металоксил-ПАР та металокисд-полімер для практичного використання в процесах руйнування ароматичних забруднювачів.

Об'єкт дослідження: електрокаталітичні процеси, що проходять на композитних електрокаталізаторах на основі PbO_2 за високих анодних потенціалів із участю кисеньвмісних частинок.

Предмет дослідження: кінетичні закономірності електроосадження композитів PbO_2-ПАР (полімер), фізико-хімічні властивості отриманих матеріалів, закономірності виділення кисню та окиснення органічних сполук на досліджуваних композитах.

Методи дослідження: стаціонарна, циклічна, інверсійна вольтамперометрія, вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу, хронопотенціометрія, хроноамперометрія, метод електродного імпедансу, метод обертового дискового електрода (вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, флуоресцентна та спектрофотометрія в УФ та видимій областях, атомно-абсорбційна спектроскопія, високоефективна рідинна хроматографія (аналіз складу розчинів); скануюча електронна та атомно-силова мікроскопії, рентгенівська дифракція, енергодисперсійна рентгенівська та фотоелектронна спектроскопія (характеристика морфології, структури та хімічного складу оксидних покриттів); статистичний метод (обчислення та статистична обробка результатів).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше отримані комплексні дані про вплив поверхнево-активних речовин і полімерів на кінетику електрохімічного формування матеріалів на основі PbO_2. Запропоновано експрес-метод напівкількісної оцінки фазового складу тонких шарів оксиду, що утворюється на металічному колекторі струму, в основі якого аналіз відновлення утворюваних осадів на інверсійній вольтамперограмі.

Вперше вивчено кінетику осадження композитів за наявності в електроліті осадження ПАР, показано, що ефект інгібування осадження PbO_2 проявляється більше зі збільшенням довжини флуор-карбонового ланцюга. Вперше виявлено нетиповий ефект збільшення константи швидкості

гетерогенної реакції окиснення Pb^{2+} залежно від концентрації полімера в розчині, пов'язаний із одночасною дією потенціала в площині локалізації активованого комплекса і параметра інгібування.

Уперше встановлені фактори керування складом композитних матеріалів PbO_2-ПАР, PbO_2-полімер, PbO_2-TiO_2-ПАР. Вивчено вплив складу композитів на реакцію виділення кисню. Отримано систематичні дані стосовно окиснення вибраних лікарських препаратів і сполук фенольного типу.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені електрокаталізатори новітнього типу PbO_2-ПАР, PbO_2-полімер, PbO_2-TiO_2-ПАР.

Для інтенсифікації процесу руйнування ароматичних забруднювачів запропоновано використання електрокаталізаторів в проточних системах, що дозволяє скоротити час перетворення в 10 разів.

Створено наукові та експериментальні основи технології отримання композитних матеріалів металоксид-ПАР, металоксид-полімер, PbO_2-TiO_2-ПАР.

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто здійснила пошук і аналіз наукової літератури за темою дисертації. Визначила та обґрунтувала методи наукових досліджень. Автором самостійно здійснено більшість експериментальних досліджень, статистичну обробку отриманих даних. Спільно з чл.-кор. НАН України, д.х.н., професором О. Б. Веліченком поставлено мету та задачі дослідження, сплановано експериментальні дослідження, проаналізовано отримані результати, сформульовано висновки. Автор висловлює йому свою глибоку вдячність. Частину експериментальних досліджень було виконано в Університеті Ферари (Італія) в відділенні Інституту органічного синтезу та фотокаталізу Національної Ради з досліджень (ISOF-CNR) у рамках програми Міністерства освіти і науки України № 221250 «Навчання, стажування, підвищення кваліфікації студентів, аспірантів, науково-педагогічних та педагогічних працівників за кордоном». Під час здійснення цих досліджень науково-консультативну допомогу надавав професор Росано Амаделлі (керівник відділення ISOF-CNR в Університеті Ферари). Дослідження за використання методів рентгенівського спектрального аналізу були проведені в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу та центрі

колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук”, що є структурними підрозділами Львівського національного університету імені Івана Франка. Тут консультаційну допомогу з інтерпретації отриманих результатів надавали акад. НАН України, д.х.н., проф. Р. Є. Гладишевський , к.х.н. та доцент П.Ю. Демченко. Здобувач висловлює подяку співавторами публікацій: професорам д.х.н. Т.В. Лук’яненко, д.х.н. М.В. Ніколенку, д.х.н. Д.В. Гиренку; доцентам к.х.н. Л.В. Дмітріковій та к.х.н. В.О. Книш. Автор брала участь у формулюванні наукового напряму, постановці мети і завдань, виконання експериментальних досліджень, інтерпретації результатів кваліфікаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії Загорулько Світлани Юріївни. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та здобутки, що являються особистим внеском здобувача.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на XX, міжнар. наук.-техн. конф. «Технологія-2017», Сєвєродонецьк, 2017; V міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології», Київ, 2014; Lead-Acid Batteries LABAT’2017, Golden Sands, 2017 (входить у перелік видань, включених до наукометричних баз Scopus); VIII міжнар. конф. студ., аспір. та мол. вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпро, 2017; ECS Meeting: abstracts Honolulu, Hawaii, 2016, New Orlean, LA, 2017, Atlanta, GA, 2019 (USA); Всеукр. наук.-практ. конф. «Актуальні проблеми хім. та хім. технол.», Київ, 2016; XIII Intern. conf. on crystal chem. of intermetallic compounds, Lviv, 2016; IX Українському з’їзді з електрохімії Київ, 2021.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 37 наукових робіт, із них 3 у наукових фахових виданнях України, 23 у зарубіжних наукових журналах, проіндексованих міжнародною наукометричною базою даних Scopus та/або WoS та 11 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. В цих роботах наявні 11 публікацій, які розкривають основні результати дисертації, у виданнях, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 і Q2) та 4 публікації у виданнях, віднесених до третього квартилю (Q3), відповідно до класифікації SCImago Journal.

Структура дисертації. Дисертаційна робота є кваліфікаційною науковою працею на правах наукової доповіді за сукупністю статей,

викладена на 283 друкованих сторінках та має наступні основні структурні елементи: вступ, огляд літератури, матеріали та методи досліджень, аналіз і узагальнення результатів досліджень (викладено в 5 розділах), висновки, перелік використаних джерел. Розділами дисертації є публікації здобувача наукового ступеня в журналах високого рівня. Список використаної літератури включає 797 найменувань, з них 58 – за виключенням джерел, наведених у публікаціях здобувача. Робота без урахування наведеного в публікаціях містить 3 таблиці та 33 рисунки та схеми.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі наведено ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ за темою дисертації. В розділі розглянуто оригінальний підхід до створення новітніх нанокомпозитних анодних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, що полягав в одночасному управлінні процесом утворення композиту, його складом та властивостями за рахунок впливу селективної адсорбції оксидів вентильних металів та різних типів ПАР, як на електрохімічні процеси, що проходять на поверхні електроду, так і колоїдно-хімічні в навколоелектродній зоні. Показано, що варіювання складу електроліту осадження, густини струму та температури дозволяє змінювати вміст добавок у композитах від 1 до 27 %, що дає змогу керовано впливати на морфологію, текстуру, фазовий склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність електрокаталізаторів на основі PbO_2 у цільових процесах.

В другому розділі наведено МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Для виконання роботи були використані реактиви кваліфікації «хч», «чда» та двічі дистильована вода з електропровідністю 1,6 мкСм $см^{-1}$. Поверхнево-активні речовини (полімери), модельні органічні сполуки було придбано в фірмі ALSI Ltd, яка є офіційним дистриб’ютором компанії Merck. Реактиви мали кваліфікацію ACS – найвищий ступінь чистоти, що задовольняє вимогам Американського хімічного товариства (American Chemical Society, ACS). Внутрішньолабораторний контроль якості та чистоти реактивів проводився відповідно до вимог ДСТУ 2216-93.

Досліджено кінетику електроосадження PbO_2 на Pt обертовому дисковому електроді (Pt-RDE, 0,196 $см^2$) методами стаціонарної вольтамперометрії, хроноамперометрії. Перед кожним експериментом поверхню електрода обробляли свіжоприготованою сумішшю (1:1) концентрованих H_2SO_4 і H_2O_2. Цей метод попередньої обробки дозволяє стабілізувати поверхню електрода та визначає відтворюваність циклічних вольтамперограм у фоновому електроліті (0,1 М HNO_3/ 0,1 М CH_3SO_3H). Усі потенціали були записані та наведені відносно $Ag/AgCl/KCl_{(нас.)}$.

Поверхнево-активні речовини додавали в електроліт осадження у вигляді водних розчинів невисоких концентрацій. Оскільки за високих концентрацій поверхнево-активної речовини склад електроліту суттєво змінювався під час осадження, була обрана концентрація, за якої на ізотермі адсорбції можна отримати 100% ступінь заповнення поверхні, коли склад електроліту не змінювався. Вимірювання адсорбції проводили на 0,5 г порошку PbO_2 (Merck) у 0,1 М розчинах HCl, що містили різну кількість добавки. Вимірювання проводили за наявності індиферентного електроліту (0,1 М KCl), який екранував електростатичне поле поверхні оксиду. Час встановлення адсорбційної рівноваги становив 24 години. Параметри адсорбції розраховували за рівнянням Фрумкіна. Поверхневий натяг розчинів ПАР вимірювали методом максимального тиску в бульбашці газу.

Морфологію поверхні анодів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з мікроскопом Stereoscan 440 LEO.

Вміст модифікуючих елементів (Ni^{2+}) у електроосадженому плюмбум(IV) оксиді визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Для цих цілей застосовували спектрометр Varian Spectr AA. Метод визначення високомолекулярних аліфатичних кислот був адаптований для визначення концентрації поверхнево-активної речовини у водних розчинах.

Морфологію поверхні електроосадженого плюмбум(IV) оксиду досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням растрового електронного мікроскопа LEICA S360, що працює зі вторинними електронами та оснащеного приставкою для рентгенівського мікроаналізу (EDAX, енергетично-дисперсійна рентгенівська спектроскопія) зі використанням Nanoscope Dimension 3100 AFM з Nanoscope III, контрольованого програмним забезпеченням.

Рентгенівські дифрактограми PbO_2 були записані Advance Bruker D8 або PHILIPS PW3710 дифрактометрами з Cuk_α джерелом рентгенівського випромінювання.

Реакція виділення кисню була досліджена методами квазістаціонарної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії за допомогою потенціостата EG & G Princeton Applied Research, модель 273A, що контролюється комп'ютерним програмним забезпеченням, та синхронізуючого підсилювача Amplifier, модель 5210. Обробку експериментальних даних здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Boucamp's equivalent circuit simulation і ZsimpWin 3.21 програмного забезпечення.

Аналіз продуктів окиснення органічних сполук здійснювали методом рідинної хроматографії за допомогою високоефективного рідинного хроматографа Shimadzu RF-10A xL, обладнаного ультрафіолетовим діодно-матричним детектором, який контролюється комп'ютерним програмним забезпеченням.

У третьому розділі обґрунтовано ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО БАЗОВОГО СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОКРИТТІВ І КОМПОЗИТІВ.

У загальному випадку електрокаталітична активність електрода залежить від досить великого числа факторів, які можна об'єднати в дві великі групи: хімічні (які визначаються складом матеріалу) і структурні (що визначаються будовою). Взагалі, для оцінки електрокаталітичної активності матеріалу структурні та хімічні фактори необхідно розділити, що зробити вкрай важно, оскільки вони діють одночасно. Зміна хімічного складу покриття приводитиме до зміни морфології, фазового складу, текстури. І це є однією із проблем електрокаталізу.

В своїх дослідженнях ми зробили спробу розділити ці фактори: структурні та хімічні. Щоб виділити структурний фактор потрібно мати уявлення про закономірності кристалізації плюмбум оксиду.

Під час електроосадження як кінетичні закономірності процесу кристалізації, так і характер кристалічної структури утворюваного оксиду залежать від швидкості нуклеації, швидкості лінійної кристалізації та їх співвідношення. Ці параметри можна визначити з транзієнтів процесу електроосадження плюмбум оксиду.

Для опису початкових стадій формування нової фази плюмбум(IV) оксиду була обрана кінетична модель Аб'єна, оскільки вона дає повніший опис і уявлення про механізм росту нової фази плюмбум(IV) оксиду та дозволяє визначити кінетичні параметри нуклеації як для α- так і для β-фази. В процесі електроосадження плюмбум(IV) оксиду можливе формування одночасно двох фаз (α і β). Електроосадження покриття починається з формування α-фази, і тільки потім відбувається утворення β-фази або осадження двох фаз одночасно.

Проте і тут ми стикнулися із низкою проблем, оскільки наявність двох лінійних ділянок на графіку свідчить про одночасне осадження двох фаз PbO_2, до того ж утворення однієї фази помітно відстає від іншої (рис. 1). В залежності від складу електроліту можлива як перевага росту однієї фази над іншою, так і повне перекривання та поглинання центрів росту однієї фази. Природа запізнюваної фази залежить від умов осадження. За низьких поляризацій спостерігається незначна перевага росту α-фази PbO_2. У випадку високих поляризацій α-фаза починає відставати в рості, та на поверхні електрода відбувається перекривання та поглинання центрів росту α-фази кристалами β-фази.

Виходячи із результатів цих досліджень, ми обрали склад електролітів та умови осадження покриттів, що необхідні для вивчення структурного фактора. Як бачимо за осадження з 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$+1,0 М CH_3SO_3H електроліту покриття переважно складається з α-фази, а за осадження з 0,1 М $Pb(NO_3)_2$+1,0 М HNO_3, навпаки, переважно з β. В кислих розчинах взагалі досить складно отримати покриття, що складалося лише б із однієї фази. З 0,1 М HNO_3/ CH_3SO_3H + 0,01 М $Pb(NO_3)_2$/ $(CH_3SO_3)_2Pb$ електролітів, незважаючи на різний хімічний склад, утворюються покриття із однаковим фазовим складом і текстурою. Тому виникає потреба в швидкому методі напівкількісного прогнозування фазового складу покриттів без проведення рентгенівського аналізу. Нами був запропонований такий метод. Він досить перспективний для визначення фазового складу тонких плівок, оскільки покриття не товсте, за використання рентгенівської дифракції із невеликим кутом опромінення на дифрактограмі проявляються також і рефлекси підкладки, а зняти таке покриття для порошкової рентгенівської дифракції немає можливості. Як було показано дослідженнями з використанням інверсійної вольтамперометрії, відновлення осадів, отриманих з

метансульфонатних електролітів (α-фаза), відбувається за меншого потенціалу, ніж для покриттів, осаджених з нітратного розчину (β-фаза) (рис. 2).

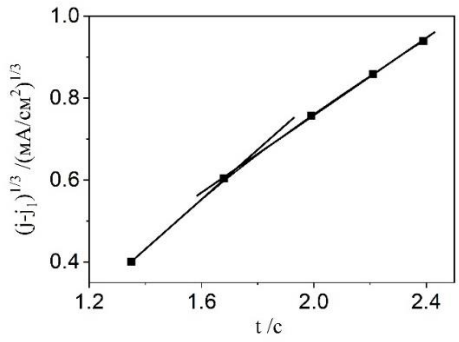


Рис. 1. Аналіз залежності $(j-j_1)^{1/3}$ від часу для транзієнту, записаного під час електроосадження PbO_2 з розчину 0,01 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 М CH_3SO_3H за потенціалу 1.62 В

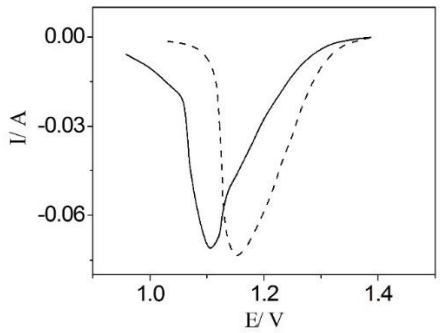


Рис. 2. Катодні гілки інверсійних вольтамограм (діапазон сканування від 1,4 до 0,6 В) у 1 М $HClO_4$. Плюмбум(IV) оксид попередньо осаджений на Pt електрод із розчинів, що містять 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 М CH_3SO_3H (—), 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ + 1 М HNO_3 (- -). v=50 мВ c^{-1}

Як результат були вибрані склади розчинів осадження, що ми використовували як базові. Ми вибрали електроліт із невисоким вмістом α-фази, оскільки введення у такий розчин добавок суттєво не впливає на фазовий склад покриттів.

Ми не використовували електроліт, з якого осаджуються покриття повністю з α-фази, оскільки, як було встановлено раніше, покриття такого типу містить велику кількість катіонних вакансій та в значному ступені гідратовані. І як будь-яке гідратоване покриття в умовах анодної поляризації піддаватиметься електрохімічному розчиненню та рекристалізації з часом.

Незважаючи на досить високу електрокаталітичну активність матеріалів на основі PbO_2 в реакціях перенесення кисню, їх практичне застосування ще не вийшло за межі лабораторних масштабів через труднощі створення розмірно стабільних електродів цього типу. Основною проблемою є суттєві відмінності в механічних властивостях металічої підкладки та плюмбум оксиду, неможливість отримати покриття товщиною більше 50 мкм з низькими внутрішніми напруженнями, а також дифузія кисню через PbO_2 до титанової підкладки та подальше її окиснення, що приводить до блокування оксиду титану. Слід також зазначити, що покриття на основі PbO_2, отримані з нітратних електролітів, характеризуються значними

внутрішніми напруженнями і тому під час роботи зазнають значного механічного руйнування. За високої густини струму та високого електричного опору на міжфазній межі оксиду металу можна спостерігати локальний розігрів електрода, що через відмінності коефіцієнтів лінійного розширення металу та оксиду призводить до відриву покриття від підкладки. Більшість із цих проблем можна вирішити за використання метансульфонатного електроліту.

Утворення плюмбум оксиду відбувається одночасно з виділенням кисню. Оскільки вихід за струмом зменшується зі збільшенням потенціалу осадження PbO_2, діапазон потенціалів, у якому реакція утворення PbO_2 є переважним процесом, малий. На рис. 3 можна побачити типову залежність виходу за струмом від густини струму.

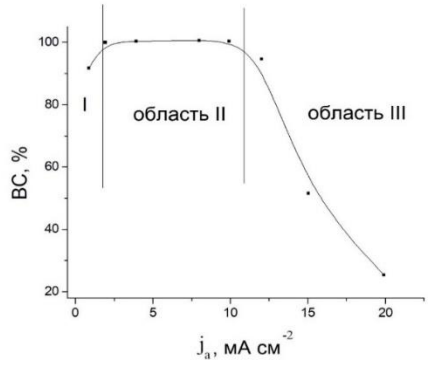


Рис. 3. Залежність виходу за струмом PbO_2 від густини струму в 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 0,1 М CH_3SO_3H

Залежність екстремальна, що пов’язано з одночасним процесом утворення плюмбум оксиду та виділенням кисню. За низької густини струму, коли швидкість утворення PbO_2 невелика, оксидне покриття не суцільне впродовж тривалого часу, тому що реакція виділення кисню може відбуватися на ділянках, що містять платину та її фазові оксиди, де перенапруга РВК значно нижча, ніж на PbO_2. Збільшення густини струму сприяє швидкому заповненню поверхні платинового електрода плюмбум оксидом, підвищується перенапруга РВК і вихід за струмом наближається до 100%. Таким чином, в області I, де вихід за струмом збільшується зі збільшенням густини струму, процес одночасно проходить нібито на двох електродах, платиновому та плюмбум оксиді, з поступовим повним переходом до останнього. В області II кривої вихід за струмом становить 100% і не залежить від густини струму, оскільки кисень ще не виділяється на

PbO_2 через високу перенапругу. Ділянка III кривої демонструє швидке падіння виходу за струмом через те, що струм осадження плюмбум оксиду досягає граничного значення, тоді як швидкість виділення кисню зростає експонентно. Оскільки перенапруга виділення кисню на PbO_2 практично не залежить від складу електроліту, єдиний спосіб розширити діапазон густин струму із 100% виходом – це збільшення граничного струму осадження плюмбум оксиду шляхом збільшення концентрації сполук плюмбуму в розчині або перемішуванням електроліту, що можна зробити за використання метансульфонатного електроліту.

Виходячи з вище викладеного, ми пропонуємо використовувати електроліти наступного складу 0,1 М $Pb(NO_3)_2$+ 0,1 М HNO_3 / 0,1 М $(CH_3SO_3)_2Pb$ + 0,1 М CH_3SO_3H. Покриття осаджувані з цих електролітів, близькі за фазовим складом, спостерігаються деякі відмінності в кристалографічній орієнтації. З метансульфонатних розчинів можна отримувати товсті покриття. До того ж метансульфонова кислота – екологічно безпечний електроліт. ЇЇ солі більше розчинні порівняно зі солями мінеральних кислот. В залежності від задач експерименту ми можемо використовувати ті або інші електроліти, можемо обирати, коли необхідно використати нітратний електроліт, а коли необхідно досягти високих швидкостей осадження – використовувати висококонцентрований метансульфонатний електроліт, в якому широкий діапазон густин струму дозволяє забезпечити криючу здатність.

В більшості випадків структурні фактори не є превалюючими. Кардинально структура не змінюється, тому представляє інтерес за однакового фазового складу впливати на хімічний склад. Тут розглянемо модель Рючі (рис. 4).

Як відомо, на поверхні плюмбум оксиду локалізовані дві зони: гідратована, що складається з іонів Pb^{2+}, асоційованих з відповідною кількістю гідроксил-іонів і кристалічна, в якій іони Pb^{4+} у вузлах кристалічної решітки пов'язані з іонами кисню O^{2-}. Хімічний склад описується формулою $Pb^{4+}_{(1-x-y)}Pb^{2+}_{y}O^{2-}_{(2-4x-2y)}OH^{-}_{(4x+2y)}$. Заміна іонів плюмбуму як в гідратованій, так і в кристалічній зонах викликатиме не тільки зміну кількості кисеньвмісних частинок в кожній із зон, але і їх енергій зв'язку, що в свою чергу приводитиме до зміни електрокаталітичної активності матеріалу. В цілому мікромодифіковані діоксидносвинцеві системи доволі широко вивчені. І

раніше був виявлений каталітичний ефект нікелю. Проте накопичені емпіричні дані ніхто не намагався пояснити.

Ми виявили цікавий ефект поступового зменшення, а потім збільшення вмісту нікелю в покритті в залежності від густини струму осадження (рис. 5).

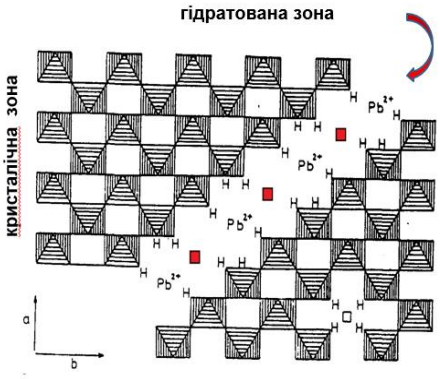


Рис. 4. Схематичне зображення дефіциту катіонів у PbO_2, спроєктоване на (001) площину

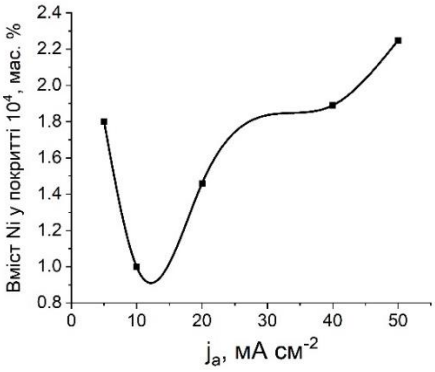


Рис. 5. Вміст нікелю в PbO_2-покритті залежно від густини струму осадження

Початкова ділянка пояснюється тим, що відбувається відштовхування між іонами Ni^{2+} та іонами плюмбуму, потім вміст добавки збільшується за рахунок утворення сполук тривалентного нікелю, що термодинамічно можливо. В процесі росту PbO_2 вони легко можуть замінити іони Pb^{4+} в кристалічній решітці, утворюючи змішані оксидно-гідроксидні сполуки типу NiOOH. Такий обмін допустимий, виходячи з близькості радіусів іонів Ni^{3+} та Pb^{4+} Для балансу заряду відбуватиметься добір гідроксильних груп. Непрямим доказом утворення таких сполук є результат радіохімічних вимірювань (рис. 6) і дані рентген фотоелектронної спектроскопії (рис. 7).

Найбільші зміни на РФС спектрах спостерігаються в O 1s області. Отримані спектри характеризуються двома піками: один за більш низької енергії зв'язку відноситься до міцно зв'язаного кисню кристалічної решітки, тоді як за більш високої енергії зв’язку – до слабко зв’язаних кисеньвмісних частинок (гідроксидні групи, адсорбовані кисеньвмісні частинки і вода). Добавки іонів впливають на ступінь гідроксилювання поверхневого шару оксиду, викликають зміни у фазовому складі покриття, приводячи до зменшення вмісту α-фази. Раніше передбачалося, що іони нікелю знаходяться в гідратованій зоні оксиду у вигляді гідроксиду. Проте, якщо б це припущення відповідало дійсності на РФС спектрі не спостерігалося б змін.

А ми спостерігаємо на спектрі одночасне зменшення кількості інертних кисеньвмісних частинок, і збільшення лабільних.

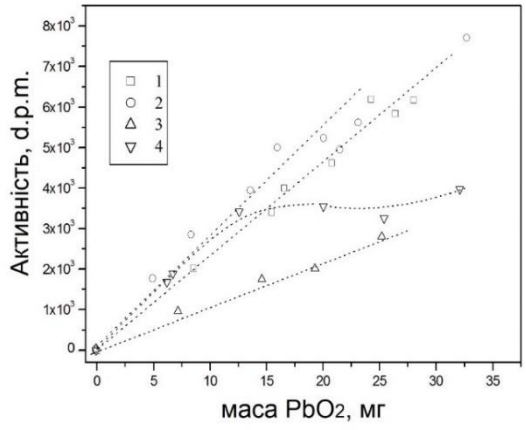


Рис. 6. Радіохімічне вимірювання активності тритію у PbO_2, осадженому за 296 (1; 2) або 338 К (3; 4) з електролітів: 1; 3 – 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $Pb(NO_3)_2$; 2; 4 – 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $Pb(NO_3)_2$+ 0,01 М $Ni(NO_3)_2$

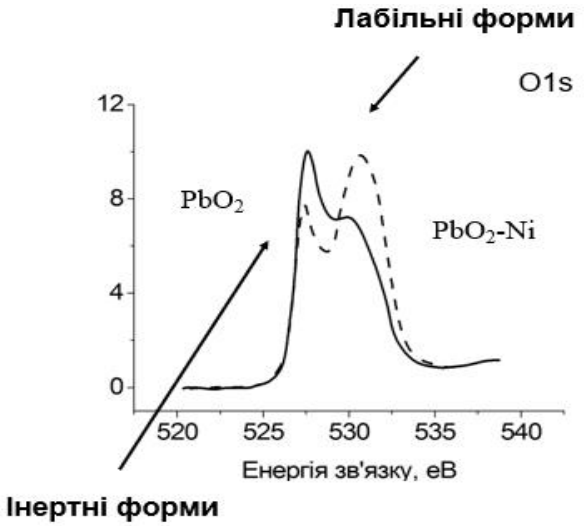


Рис. 7. Структура O 1 s рівня ядра у PbO_2, отриманого з розчинів: 1 – 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $Pb(NO_3)_2$; 2 – 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,01 М $Ni(NO_3)_2$

Потрібно зауважити, що використання мікромодифікованих систем має один суттєвий недолік. Скоріше за все такі іони концентруються в поверхневому шарі оксиду, їх кількість менше 1 мас.%, впродовж роботи відбуватиметься перерозподіл частинок на поверхні, і електрод стане працювати іншим способом, ще і за виділення кисню відбуватиметься підкислення розчину. З нашої точки зору перспективнішим є використання композитів, де компоненти досить рівномірно розподіляються в усьому об’ємі покриття.

Таким чином, для одержання осадів плюмбум(IV) оксиду, що переважно складаються із α-фази, був рекомендований 1 М метансульфонатний електроліт, а для отримання покриттів, які складаються переважно із β-фази, – 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0.1 М HNO_3 або 0.1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 0.1 М CH_3SO_3H. Ці електроліти були вибрані як базові для подальших досліджень. Результати досліджень показали, що перспективнішим для створення композитних матеріалів є оксид, збагачений β-фазою. Наявність поверхнево-активних речовин в цих розчинах одночасно впливає на кінетику нуклеації, як α-, так і β-фази, але не приводить до суттєвої зміни фазового

складу. Як правило, ПАР приводять до зменшення констант швидкостей нуклеації обох фаз PbO_2, що також вказує на блокування поверхні адсорбованими добавками.

Вперше вивчені закономірності впливу добавок ПАР та полімерів на нуклеацію PbO_2. Так, наприклад, виявлено, що і в нітратних, і в метансульфонатних електролітах за збільшення довжини карбонового ланцюга аніонних ПАР із високою поверхневою активністю (натрію додецил сульфат та лаурет сульфат) та флуоровмісних спостерігається незначне зменшення вмісту α-фази PbO_2 в межах 10%. За цього мінімальний вміст спостерігається для покриттів PbO_2-натрію лауретсульфат та PbO_2-перфлуорогексансульфонат, що містять 16 та 8 атомів Карбону, відповідно.

Вперше запропоновано експрес-метод напівкількісної оцінки фазового складу покриттів, в основі якого лежить аналіз відновлення утворюваних осадів на інверсійній вольтамперограмі. Він досить перспективний для визначення фазового складу тонких плівок, оскільки покриття не товсте, за використання рентгенівської дифракції із невеликим кутом опромінення на дифрактограмі проявляються також і рефлекси підкладки, а зняти таке покриття для порошкової рентгенівської дифракції немає можливості. Дослідженнями з використанням інверсійної вольтамперометрії показано, що відновлення осадів, отриманих з метансульфонатних електролітів (α-фаза), відбувається за меншого потенціалу, ніж для покриттів, осаджених з нітратного розчину (β-фаза).

В четвертому розділі описано КОМПОЗИТИ PbO_2-ПАР: ЗАКОНОМІРНОСТІ ОСАДЖЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ.

Найбільш цікавими для практичного застосування під час одержання різноманітних композитних матеріалів на основі PbO_2 є електроліти, у складі яких знаходяться ПАР та полімери. В дослідженнях для нас цікавішими були композити із аніонними ПАР. Оскільки поверхня PbO_2 заряджена позитивно, то катіонні ПАР робитимуть її ще позитивнішою, що приведе до блокування останньої. Для нас це небажаний ефект. Як свідчать літературні дані, неіногенні ПАР також не мають суттєвого впливу на склад покриття та його властивості. Тоді як використання в якості добавок до електроліту осадження аніонних ПАР, які внаслідок адсорбції не сильно інгібуватимуть електроосадження, а навпаки, будуть впроваджуватися в оксид і утворювати композит, представляє інтерес. Тут потрібно зазначити, що ми застосовували

електроліти із невеликою концентрацією ПАР, що означає використання дійсних розчинів. За таких концентрацій ми ще не досягаємо ККМ, більш того ПАР із іонами плюмбуму не утворюють комплексних сполук та асоціатів.

Нами були вибрані аніонні ПАР із високою поверхневою активністю, такі як натрію лаурет сульфат додецил сульфат, та ПАР із низькою поверхневою активністю, що містять у своєму складі фторид-іони. Гідрофобність F-C хвоста набагато більша, ніж у H-C. Тут є ніша для досліджень, оскільки такі електроди за рахунок гідрофобізації поверхні здатні впливати на енергію зв'язку кисеньвмісних частинок. Згідно з літературними даними такий ефект створюватиме умови для більшої реакційної здатності в реакціях окиснення органічних сполук. В цьому випадку для нас представляло інтерес з'ясування впливу довжини флуор-карбонового ланцюга на властивості покриття. З полімерів ми досліджували аніонний полімер Nafion® та катіонний поліаміногуанідин. Відомості про такі композити в літературі практично відсутні. Тому ми пропонуємо матеріали новітнього типу.

Розглянемо закономірності осадження PbO_2 за наявності в електроліті осадження ПАР та полімерів. На типових циклічних вольтамперограмах анодна гілка кривої (рис. 8, 9) за потенціалів вище 1,4 В характеризується експонентним ростом струму, що відповідає одночасним реакціям окислення плюмбуму(II) та виділення кисню.

На катодній гілці кривої можна спостерігати пік струму за рахунок відновлення плюмбум оксиду за потенціалів між 1,0 і 1,2 В. Додавання до електроліту осадження аніонних поверхнево-активних речовин приводить до незначного пригнічення осадження PbO_2 (див. рис. 8, 9). Як можна побачити з рисунку, маса золотого електрода збільшується на анодній гілці ЦВА через осадження плюмбум оксиду (рис. 10). Менша маса покриття, отриманого за наявності ПАР у розчині, підтверджує пригнічення електроосадження PbO_2 через добавку аніонних ПАР.

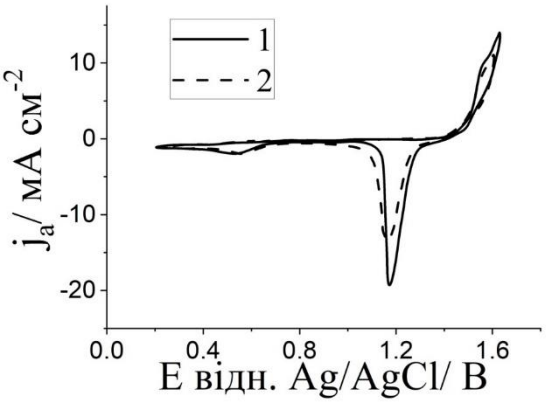


Рис. 8. Циклічні вольтамперограми (діапазон потенціалів сканування 0,0 1,6 В) на платиновому електроді в розчинах 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 (1) + 3×10^{-4} М натрію лауретсульфату (2). v=20 мВ/с

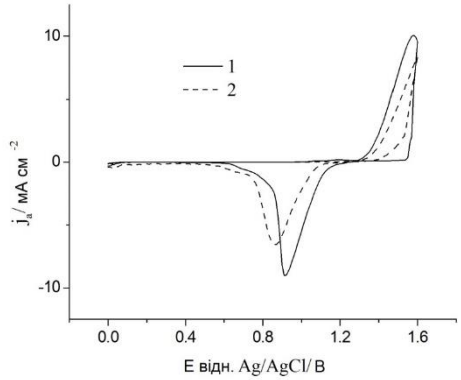


Рис. 9. Циклічні вольтамперограми (діапазон потенціалів сканування 0,0 1,6 В) на золотому електроді в розчинах 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 (1) + 7×10^{-4} М натрію додецилсульфату (2). v=50 мВ/с

Незначне гальмування процесу електроокислення Pb^{2+} спостерігається на стаціонарних кривих j-E, отриманих як для повного процесу (виділення кисню та осадження PbO_2), так і для парціального процесу електроокислення Pb(II) (рис. 11).

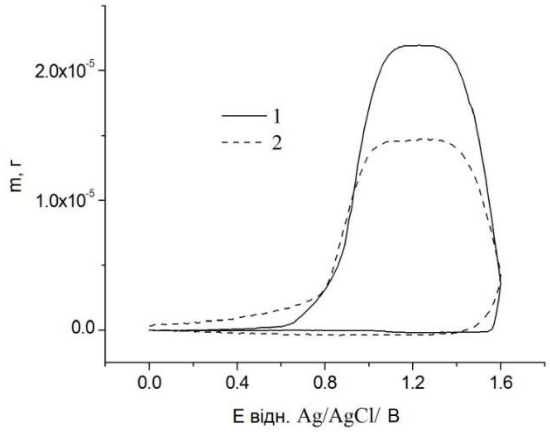


Рис. 10. Зміна маси золотого електрода під час реєстрації ЦВА (рис. 8) за електроосадження плюмбум(IV) оксиду з різних електролітів: 1 – 1,0 М HNO_3 + 0,01 М $Pb(NO_3)_2$; 2 – 1,0 М HNO_3 + 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 7×10^{-4} М натрію додецил сульфату

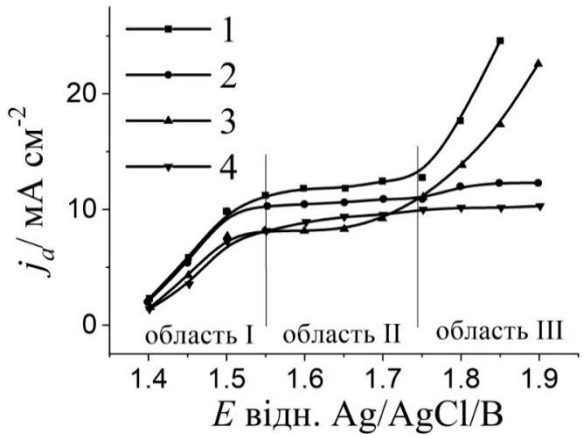


Рис. 11. Стаціонарні поляризаційні криві для загального (1,2) та парціального (3,4) струмів процесу електроосадження PbO_2 на платиновому електроді в розчинах 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 (1,3) та 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 + 0,0003 М SLES (2,4)

В області низької поляризації (область I) залежності потенціалу E від логарифму густини струму log j, побудованої з кривих j-E лінійні (r = 0,99), що вказує на кінетичний контроль процесу електроосадження.

Кількість електронів, які беруть участь у кінетичній стадії, визначали за допомогою вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу згідно з рівнянням Делахея.

$$i=3{,}00\cdot10^{5}\cdot n\cdot(\beta n_{\beta})^{1/2}\cdot D^{1/2}\cdot c\cdot S\cdot\upsilon^{1/2} \qquad (1)$$

Характерним значенням у цьому методі є пік анодного струму на кривій j-E, значення якого залежить від швидкості розгортки потенціалу (рис. 12). Як можна побачити, зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу анодний пік зміщується у бік збільшення E, що вказує на незворотний перенос електронів.

Як випливає з наведеного рівняння, залежність потенціалу піку від логарифма швидкості розгортки потенціалу повинна бути лінійною і з її нахилу можна розрахувати коєфіцієнт перенесення електронів досліджуваного процесу.

$$E_p=E^{\circ}-RT/\beta n_{\beta}F\,[0{,}78-\ln k_s+\ln(D\beta n_{\beta}F\upsilon/RT)^{1/2}] \qquad (2)$$

З цього рівняння $\beta n_{\beta} = RT/2bF$, де b – кутовий коєфіцієнт залежності E_p–ln υ.

Коефіцієнт перенесення залишається майже незмінним (β = 0,4) за наявності поверхнево-активної речовини в електроліті осадження. Розрахована кількість електронів в елементарній стадії дорівнювала одиниці, що підтверджує, що утворення PbO_2-це стадійний процес переносу заряду.

Зі збільшенням анодної поляризації (область III) на стаціонарній поляризаційній кривій спостерігається граничний струм осадження плюмбум оксиду (див. рис. 8, 9). У досліджуваному діапазоні потенціалів значення виміряних парціальних струмів електроосадження плюмбум оксиду лінійно залежать від швидкості обертання електрода, підкоряючись рівнянню Левича (коефіцієнт кореляції r = 0,99) (рис. 13).

Отримані дані свідчать про дифузійний контроль процесу за високих анодних поляризацій.

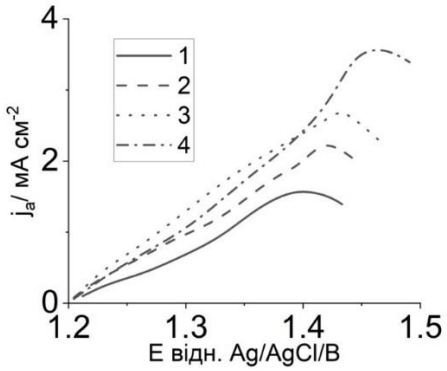


Рис. 12. Анодні вольтамперограми за різних швидкостей розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200 в розчині 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 + 3×10^{-4} М натрію лауретсульфат

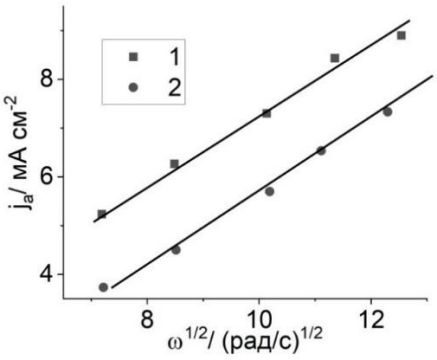


Рис. 13. Густина анодного струму (Е = 1,8 В) від квадратного кореня швидкості обертання Pt-ОДЕ в розчині 0,01 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3 (1) + 3×10^{-4} М натрію лауретсульфат (2)

За наявності флуоровмісних ПАР в електроліті осадження також спостерігається пригнічення утворення PbO_2. За збільшення довжини карбонового ланцюга цей ефект проявляється більше.

Гетерогенні константи швидкості були розраховані за рівнянням Коутецьки-Левича. Результати показують, що наявність ПАР у розчині осадження приводить до того, що гетерогенна константа швидкості дещо зменшується.

Зі збільшенням довжини карбонового ланцюга таке інгібування проявляється більше. За досягнення певної довжини флуор-карбонового ланцюга константи перестають змінюватись (табл. 1).

Таким чином, комплексні дослідження впливу аніонних ПАР на кінетику осадження PbO_2 вказують на пригнічення процесу внаслідок адсорбції. За цього ефект залежить як від природи ПАР, так і довжини флуоркарбонового ланцюга. Так, за збільшення довжини флуоркарбонового ланцюга ефект інгібування проявляється більше.

Введення в електроліт осадження ПАР впливає на кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду, не змінюючи за цього механізму процесу в цілому. За низьких поляризацій процес реалізується із кінетичним контролем, а за високих – швидкість визначає дифузійна стадія доставки

іонів плюмбуму до поверхні електрода. Наявність добавки викликає інгібування процесу електроосадження PbO_2 в результаті зменшення числа активних центрів за рахунок адсорбції поверхнево-активних речовин на поверхні зростаючого осаду.

Таблиця 1

Гетерогенні константи швидкості утворення PbO_2 у різних електролітах

Склад електроліту осадження	$k\times10^4$, м/с
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+}	4,1
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-5}$ M SDS	4,0
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $2,0\times10^{-4}$ M SDS	3,8
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $5,0\times10^{-4}$ M SLES	3,8
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $1,0\times10^{-3}$M SLES	3,7
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-5}$ M $C_4F_9O_3SK$	3,8
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-4}$ M $C_4F_9O_3SK$	3,6
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-3}$ M $C_4F_9O_3SK$	3,5
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-4}$ M $C_6F_{13}O_3SK$	2,8
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-4}$ M $C_8F_{17}O_3SK$	2,8
0,1 M HNO_3 + 0,1 M Pb^{2+} + $3,0\times10^{-3}$ % Nafion®	33

За цих умов за застосування в якості добавок ПАР утворюються композити металоксид-ПАР, в яких добавка за рахунок адсорбції впроваджується у зростаючий осад оксиду металу.

Отримані дані можна адекватно пояснити на основі ряду гіпотез. З одного боку, всі отримані дані можна адекватно описати за допомогою класичної схеми електроосадження, коли на поверхні зростаючого PbO_2 відбувається адсорбція ПАР, а явище зміни вмісту поліелектроліту в покритті може бути викликане двома факторами: і) гетерогенним та іі) міграційним. З іншого боку, ми не можемо виключити, що не тільки кристалізація відбувається з перенасиченого шару розчину, але й утворюються колоїдні частинки в тій чи іншій кількості, які прилипають до поверхні зростаючих кристалів. Механізм осадження PbO_2 це не виключає, оскільки проміжні продукти незакріплені, можуть перебувати і в об’ємі розчину і осідати на непровідні поверхні.

Слід зазначити, що можливо, що всі описані ефекти можуть бути

реалізовані одночасно з різними внесками, що не суперечить отриманим експериментальним даним.

П’ятий розділ присвячено вивченню КОМПОЗИТІВ PbO_2-ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ.

Введення поліелектролітів в електроліт осадження впливає на процес окиснення Pb^{2+}. За цього значну роль відіграє природа речовини. За додавання до електроліту осадження катіонного ПАГ відбувається гальмування процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду. За наявності в електроліті осадження аніонного полімера Nafion® на ЦВА можна бачити зростання піку катодного відновлення плюмбум(IV) оксиду (рис. 14), що вказує на збільшення швидкості утворення PbO_2.

За наявності в електроліті полімерної добавки відновлення починається дещо раніше. Також спостерігається більший пік струму порівняно зі стандартним електролітом (див. рис. 14). Отримані дані досліджень на золотому електроді додатково підтверджують збільшення швидкості осадження плюмбум(IV) оксиду за наявності Nafion® в електроліті (рис. 15). Зміна потенціалу піка свідчить про відмінності в хімічному та фазовому складі отриманих покриттів.

Залежність константи швидкості стадії перенесення другого електрону від концентрації полімерної добавки Nafion® в електроліті має екстремальний характер (рис. 16). За концентрації поліелектроліту $3{,}0\times10^{-3}$% константа швидкості збільшується майже на порядок порівняно з електролітом, який не має у своєму складі добавок. Отримані дані є непрямим доказом впливу адсорбції на осадження PbO_2.

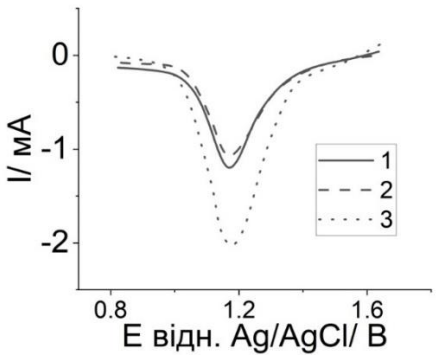


Рис. 14. Катодні гілки ЦВА осадження PbO_2 на платиновому електроді в розчинах 0,01 М $Pb(NO_3)_2$+ 0,1 М HNO_3 (1); 3×10^{-3} М $C_4F_6SO_3K$ (2); + 0,2% Nafion® (3)

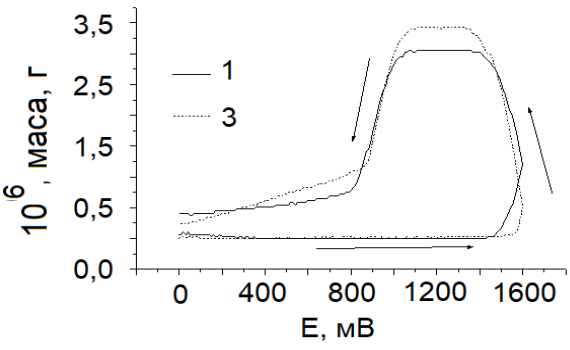


Рис. 15. Зміна маси золотого електрода впродовж ЦВА (рис. 5.1. 1 – 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $Pb(NO_3)_2$; 2 – 0,1 М HNO_3 + 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0.05 мас.% Nafion®

Нами були проведені адсорбційні вимірювання на порошку PbO_2 за відсутності поляризації. Встановлено, що адсорбція Nafion® на поверхні плюмбум оксиду описується ізотермою, аналогічною за формою ізотермі Ленгмюра (рис. 17).

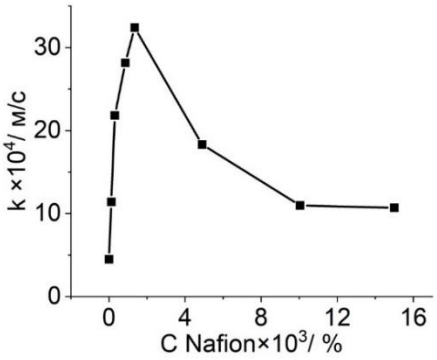


Рис. 16. Залежність константи швидкості гетерогенної реакції електрокиснення Pb^{2+} від концентрації Nafion® в електроліті осадження

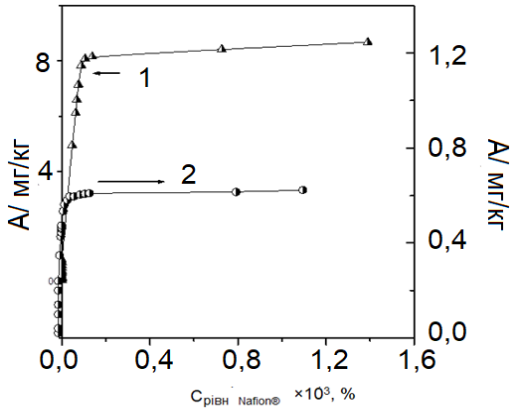


Рис. 17. Адсорбція аніонного поліелектроліту Nafion® на плюмбум(IV) оксиді в 0,1 М HCl (1), в H_2O (2)

Характер ізотерми адсорбції відображає високу спорідненість адсорбата до поверхні. Величина адсорбції вже за малих концентрацій різко зростає і швидко досягає практично постійного значення.

В результаті потенціометричних вимірювань встановлено, що адсорбція Nafion® на PbO_2 супроводжується зміщенням pH нульового заряду оксиду в область більш високих pH. Це свідчить про те, що адсорбція поліелектролітів за pH < pHo здійснюється не тільки внаслідок електростатичного притягання поліаніону до позитивно зарядженої поверхні PbO_2, а й, мабуть, в результаті деякої специфічної взаємодії. Це припущення добре підтверджується даними складання матеріального балансу адсорбції. Встановлено, що адсорбція полімерів супроводжується виділенням іонів OH^-. Якщо припустити, що адсорбція здійснюється за участю SO_3^--груп полімеру, то виділення гідроксид-іонів можна пояснити координаційною взаємодією поліаніона з катіонами плюмбуму на поверхні PbO_2:

$$\equiv PbOH + R_n(SO_3^-)_m \rightarrow \equiv Pb(SO_3^-)R_n(SO_3^-)_{m-1} + OH^- \quad (3)$$

За зменшення pH розчину адсорбція Nafion® на PbO_2 значно збільшується (див. рис. 17), що може бути пов'язано, як зі збільшенням ролі електростатичного фактора за рахунок збільшення позитивного заряду оксиду, так і з переходом полімеру в протоновану форму.

Зовсім інша картина спостерігається для ПАР. Їх молекули, порівняно із молекулою полімеру невеликі, і адсорбція їх на PbO_2 оборотна, то найповніше таку адсорбцію описує ізотерма Фрумкіна.

Всі спостережувані закономірності можна пояснити в рамках чотиристадійної схеми утворення PbO_2. Механізм був модифікований з першої версії, де були запропоновані нерозчинні кисеньвмісні проміжні продукти Pb(IV), через утворення кисеньвмісних частинкок Pb(IV), запропонованих Chang і Johnson, і кисеньвмісного проміжного продукту Pb(III), запропонованого Веліченком із співавт., який згодом довів існування як кисень-Pb(III), так і кисень-Pb(IV) розчинних проміжних продуктів:

$$H_2O \rightarrow OH^{\cdot}_{ads} + H^+ + e^- \quad (4)$$

$$Pb^{2+} + OH^{\cdot}_{ads} \rightarrow Pb(OH)^{2+} \quad (5)$$

$$Pb(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2^{2+} + H^+ + e^- \quad (6)$$

$$Pb(OH)_2^{2+} \rightarrow PbO_2 + 2H^+ \quad (7).$$

Згідно із цією схемою спочатку відбувається перенесення першого електрона з утворенням на поверхні електрода кисеньвмісних частинок типу $OH^{\bullet}_{ads}$ шляхом анодної іонізації води (4). Потім у наступній хімічній стадії (5) ці частинки реагують із іонами плюмбуму, утворюючи незакріплений на поверхні електрода кисеньвмісний проміжний продукт Pb(III), який надалі (6) окиснюється з перенесенням другого електрона. У результаті цієї реакції накопичуються проміжні сполуки чотиривалентного плюмбуму, що розпадаються в останній стадії (7) з утворенням плюмбум(IV) оксиду.

За низьких анодних поляризацій (E ≤ 1,6 В) зазвичай реалізується кінетичний контроль процесу. За переходу в область високих анодних поляризацій (E ≥ 1,6 В) швидкість електроосадження лімітується стадією доставки Pb(II) до поверхні електрода.

Вплив адсорбції на швидкість процесу можна описати наступним рівнянням:

$$\frac{i_\theta}{i_{\theta=0}} = (1-\theta)\, exp(-S\theta)\, exp[-\frac{(z+\beta n)F\Delta\psi'(\theta)}{RT}] \qquad (8)$$

Оскільки величина z позитивна, зменшення значення потенціалу в площині локалізації активного комплексу ψ’ приведе збільшення швидкості стадії переносу заряду, що і спостерігається в реальності за невисоких концентрацій полімерної добавки в електроліті. Під час адсорбції аніонного поліелектроліту на поверхні електроду значення ψ’ може не тільки значно зменшитись, але навіть стати від’ємним за рахунок перезарядки подвійного електричного шару. На це вказує зміна електрокінетичного потенціалу PbO_2 з позитивного на негативний за додавання Nafion® до електроліту. Слід зазначити, що збільшення константи швидкості не є типовим ефектом і спостерігається тільки для аніонного поліелектроліту за рахунок значного негативного заряду на молекулі поліелектроліту. Зворотний ефект викличе адсорбція катіонного ПЕ на поверхні оксиду, яка веде до збільшення значення ψ' і, відповідно, зниження швидкості стадії перенесення заряду.

Параметр інгібування S відображає як електростатичну, так і хімічну взаємодію активованого комплекса з адсорбційним шаром. Подальше збільшення об’ємної концентрації добавки в електроліті приводить до збільшення ступеня заповнення поверхні електроду θ адсорбованим Nafion®, що викличе зменшення швидкості стадії перенесення заряду за рахунок блокування активних центрів.

У разі аніонних ПАР і ПЕ параметри ψ' і S діятимуть в протилежних напрямках, а спостережуваний ефект визначатиметься природою адсорбованих речовин. Так, для Nafion® в залежності від концентрації добавки проявляється як ефект прискорення так і ефект інгібування. У разі

аніонних ПАР ефект блокування переважає, проте зменшення швидкості процесу не є значним, оскільки інгібування частково компенсується зниженням величини ψ'. Для катіонного ПЕ параметри ψ' і S будуть діяти в одному напрямку (в бік пригнічення процесу).

За застосування в якості добавок до електролітів осадження PbO_2 ПАР та поліелектролітів утворюються композити металоксид-ПАР та металоксид-полімер.

За збільшення анодної густини струму вміст аніонних ПАР в осаді, як правило, зростає (рис. 18 – 20).

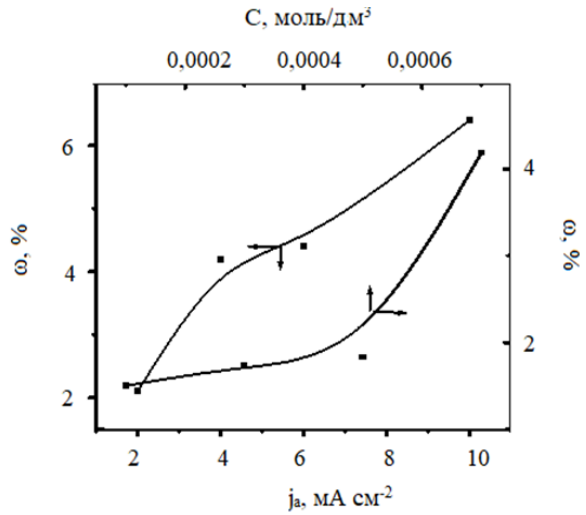


Рис. 18. Вміст натрію додецилсульфату в PbO_2 в залежності від концентрації в електроліті та від густини осадження

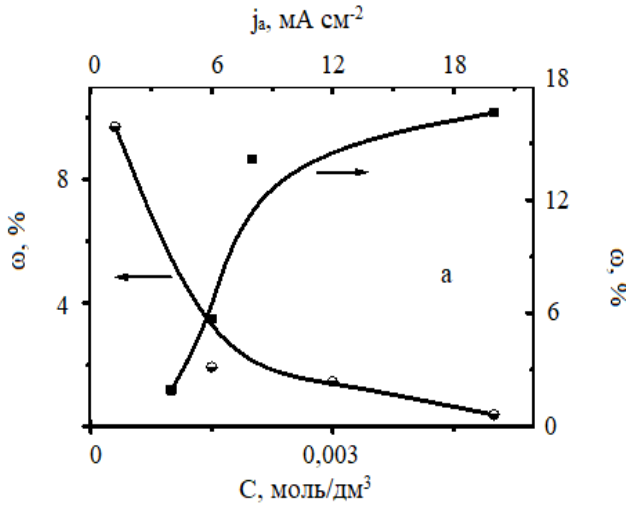


Рис. 19. Вміст калію перфлуоробутан-сульфонату в PbO_2 залежно від концентрації в розчині та від густини осадження

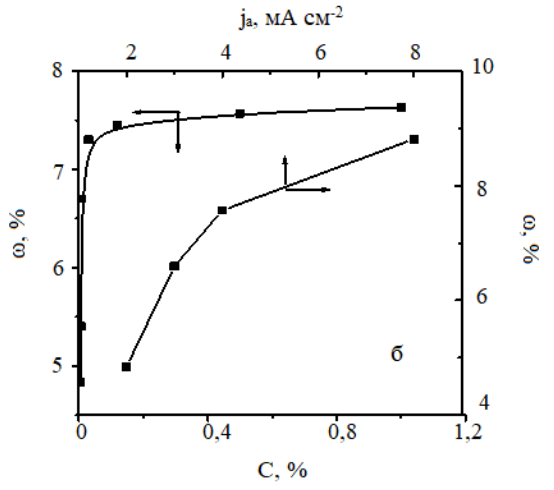


Рис. 20. Вміст поліелектроліту Nafion® в PbO_2 в залежності від концентрації в електроліті та від густини осадження

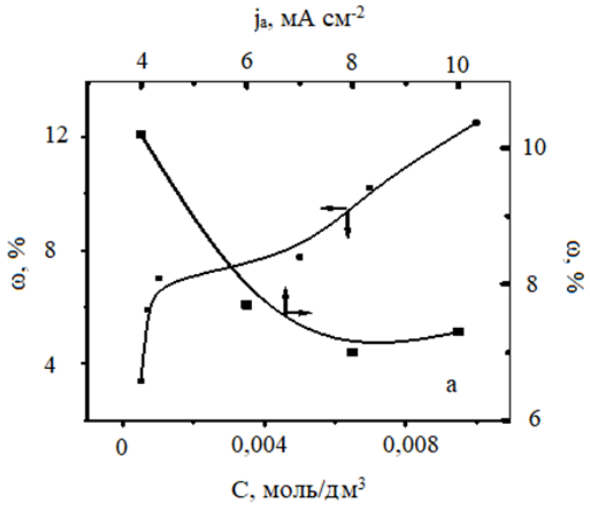


Рис. 21. Вміст натрію лауретсульфату в PbO_2 в залежності від концентрації в електроліті та від густини осадження

Це пояснюється збільшенням сил кулонівського притягання між позитивно зарядженою поверхнею електрода і негативно зарядженими аніонними ПАР, що в свою чергу веде до збільшення адсорбції і, як результат, до зростання кількості добавки в оксиді.

Винятком є лауретсульфат натрію, вміст якого в осаді знижується зі ростом анодної густини струму (рис. 21).

У цьому випадку на міжфазній межі розчин-повітря візуально спостерігається утворенням піни, кількість якої пропорційна інтенсивності виділення кисню. Таким чином, через високу поверхневу активність натрію лауретсульфата спостерігається явище газової флотації, що, в свою чергу, веде до зменшення концентрації добавки на поверхні електрода, і як наслідок до падіння її вмісту в покритті.

Необхідно відзначити, що вміст катіонного полімеру поліаміногуанідину також знижується з ростом анодної густини струму, що обумовлено збільшенням сил електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими плюмбум оксидом і полімером, що приведе до зниження адсорбції.

Додатковим фактором впливу на склад композиту може бути використання суспензійних електролітів, в яких в якості частинок дисперсної фази використовують оксиди, на яких відбувається адсорбція ПАР. Без поверхнево-активних речовин вони відомі, наприклад, системи із TiO_2. Ми збільшили вміст ПАР, та доповнили композит TiO_2. Отримання композитів в таких спосіб дозволяє синтезувати потрійні системи PbO_2-TiO_2-ПАР (рис. 22).

До того ж доволі цікаво, коли матеріал проявляє не тільки електрохімічну активність, але і фотоактивність. Хоча, необхідно відмітити невисоку агрегативну стійкість цих розчинів, як спостерігалося за додавання стануму в електроліт осадження PbO_2. Тут можна рекомендувати використання свіжоприготованих розчинів. Фотоактивність матеріалів було досліджено за використання зондової реакції відновлення нітроаренів на CdS електродах та у сузпензії. Результати досліджень показали, що

фотокаталітичний процес можна передбачити за допомогою електрохімічних вимірювань.

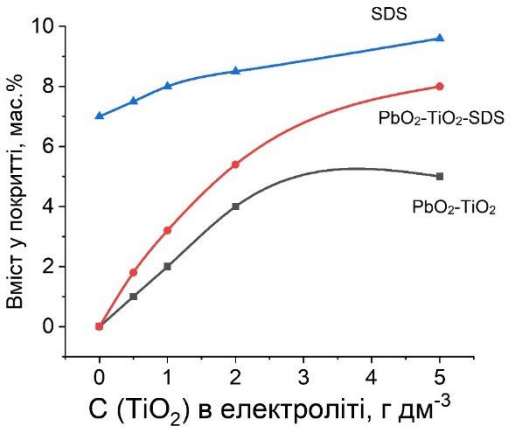
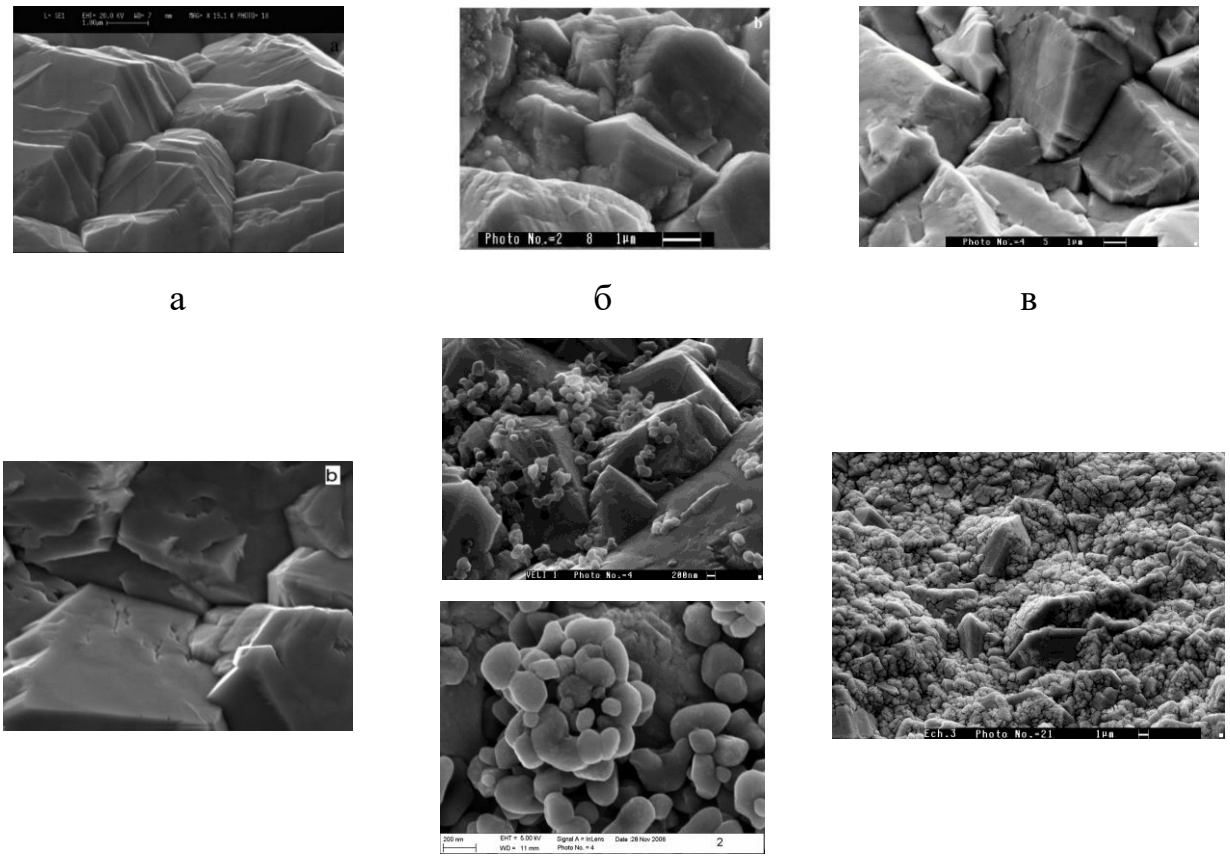


Рис. 22. Вміст TiO_2 у композитах PbO_2-TiO_2 та потрійних системах PbO_2-TiO_2-ПАР

Використання різних ПАР приводить до зміни морфології і текстури осадів, але практично не впливає на фазовий склад PbO_2 (рис. 23).



а б в

г д е

Рис. 23. СЕМ-зображення поверхні досліджуваних композитів. а – PbO_2; б – PbO_2-2% SLES; в – PbO_2-2% $C_4F_9SO_3K$; г – PbO_2-2% $C_6F_{13}SO_3K$; д – PbO_2-4% TiO_2 (згори), PbO_2-4% TiO_2 + 8,5% SDS (знизу); е – PbO_2-17% Nafion®

В композитах зменшується розмір кристалів та ступінь кристалічності, що підтверджується також даними рентгенівської дифракції.

Як результат бачимо, що за рахунок варіювання природи ПАР і його концентрації та режимів електролізу можна керувати складом композиту.

Таким чином, встановлено вплив полімерів різної природи на кінетику електроосадження PbO_2. Показано, що на відміну від поверхнево-активних речовин, за наявності в електроліті полімера Nafon® спостерігається екстремальна залежність гетерогенної константи швидкості осадження від концентрації добавки, що обумовлено одночасним впливом на кінетику електроосадження ψ` потенціалу та параметру інгібування S.

За характером впливу на кінетику осадження плюмбум оксиду досліджені добавки ПАР і ПЕ можна розбити на кілька груп:

– приводять до прискорення процесу електроосадження PbO_2. До них відносяться аніонні ПЕ, наприклад Nafion®;

– приводять до незначного пригнічення процесу осадження PbO_2. До цієї групи належать аніонні ПАР;

– приводять до значного пригнічення процесу електроосадження PbO_2. Наприклад, катіонний ПЕ.

За наявності в електроліті добавок ПАР та полімерів утворюються композитні покриття PbO_2-ПАР та PbO_2-полімер. Збільшення концентрації ПАР і полімерів в електроліті осадження приводить до росту їх вмісту композиті, що обумовлене збільшенням адсорбції. За однакових умов осадження кількість ПАР в композиті залежить від їх природи і зростає зі збільшенням довжини карбонового ланцюга. В цьому ж ряду зростає їх адсорбція на оксиді. За збільшення анодної густини струму кількість аніонних ПАР і поліелеткролітів, як правило, зростає. Виключенням є лауретсульфат натрію, який за збільшення густини струму (інтенсивності виділення кисню) за рахунок високої поверхневої активності частково перерозподіляється на межу розчин-повітря через газову флотацію.

Збільшення температури та концентрації кислоти в електроліті приводить до збільшення вмісту добавок у композиті.

Для одержання композитів складу PbO_2-TiO_2-ПАР запропоновано використовувати суспензійні електроліти, де в якості частинок дисперсної фази виступає TiO_2, а в якості добавки – ПАР. Використання таких розчинів створює можливість одержання композиту зі збільшеною кількістю TiO_2 та ПАР, порівняно з подвійними системами.

Тобто, за використання у якості добавок ПАР і поліелектролітів, а також застосування агрегативно стабільних суспензійних електролітів із нанорозмірними частинками дисперсної фази та ПАР, можна отримувати новітні композитні матеріали (металоксид-ПАР, металоксид-полімер та потрійні системи PbO_2-TiO_2-ПАР), що суттєво відрізняються за своїм складом. Варіювання складу електроліту осадження, густини струму і температури дозволяє змінювати вміст добавок у композитах від 1 до 18 мас.%, що дає змогу керовано впливати на морфологію, текстуру, фазовий склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність електрокаталізаторів на основі PbO_2 у цільових процесах.

КАТАЛІТИЧНЕ РУЙНУВАННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ розглянуте у шостому розділі.

Логічно припустити, що відмінності в електроосадженні, морфології та фазовому складі досліджуваних композитів порівняно з немодифікованим PbO_2 впливатимуть на електрокаталітичну активність і селективність матеріалів металоксид-ПАР та металоксид-полімер у процесах, що проходять за високих анодних потенціалів (виділення кисню, окиснення органічних сполук). І це дійсно підтверджується на практиці.

Характер ефектів зручно оцінювати за зміною швидкості реакції виділення кисню. Закономірності проходження реакції виділення кисню на PbO_2 можуть бути задовільно пояснені в рамках механізму, запропонованого

Павловим і Монаховим. Відповідно до цього механізму, виділення кисню проходить на активних місцях, локалізованих в гідратованому шарі PbO_2.

Відомо, що виділення кисню на PbO_2 лімітується стадією переносу другого електрона, тобто електрохімічною десорбцією. Враховуючи це за збільшення енергії зв'язку кисеньвмісних радикалів із поверхнею електрода перенапруга виділення кисню зростатиме. Як видно з поляризаційних кривих перенапруга виділення кисню на покритті, що складається переважно з α-фази менше, ніж на покритті, що збагачене β-фазою, що узгоджується з даними про будову осадів (рис. 24).

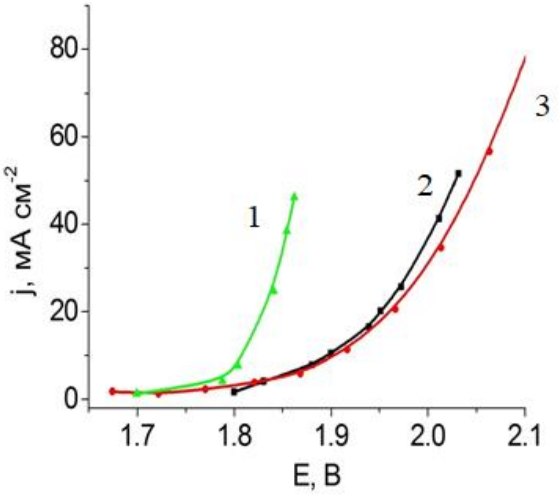


Рис. 24 Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню на PbO_2, осадженому з наступних електролітів: 1 – 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 М CH_3SO_3H; 2 – 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0.1 М HNO_3; 3 – 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 0,1 М CH_3SO_3H

Зменшення перенапруги виділення кисню являється результатом гідратованості поверхні. Невеликі відмінності в перенапрузі виділення кисню на матеріалах, отриманих із базових електролітів пов'язані із незначними відмінностями в кристалографічних орієнтаціях. Коли ми говоримо про структурний фактор для PbO_2, кристалографічні орієнтації практично не впливають на перенапругу виділення кисню та інші процеси, що проходять за участі кисеньвмісних частинок.

Практичний інтерес представляє створення матеріалів із великою кількістю міцно зв'язаних кисеньвмісних частинок, на таких матеріалах спостерігається інгібування виділення кисню та збільшення парціальної швидкості окиснення органічних сполук. За використання нікелю в якості

добавки спостерігаємо також зменшення перенапруги виділення кисню, що також корелює з даними, отриманими за проведення радіохімічних вимірювань та рентген фотоелектронної спектроскопії.

Що стосується ПАР, вони можуть змінювати енергію зв'язку через зменшення ступеня заповнення поверхні електрода електроактивними частинками. Тобто ПАР повинні збільшувати перенапругу виділення кисню, якщо специфічно не впливають на енергію зв'язку частинок. Так, наприклад для SDS та SLES спостерігається зменшення перенапруги виділення кисню (рис. 25).

Флуоровмісні ПАР за рахунок гідрофобізації збільшують міцність зв'язку, що приводить до збільшення перенапруги виділення кисню (рис. 26).

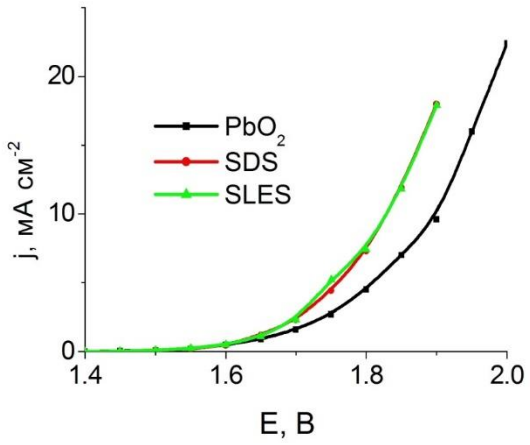


Рис. 25 Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню на композитах PbO_2

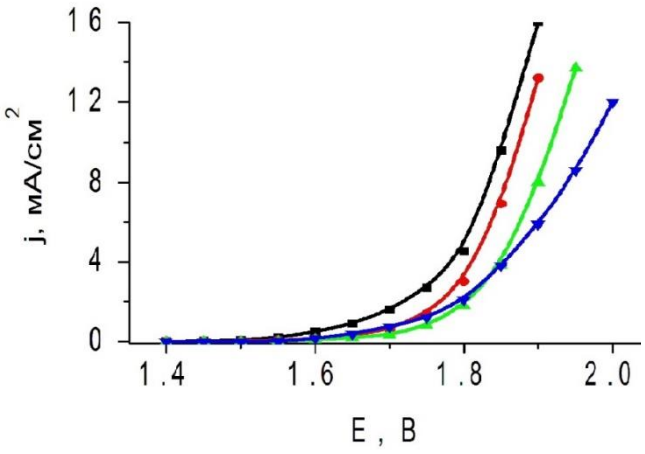


Рис. 26. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню на композитах PbO_2-флуоровмісний ПАР. Зі збільшенням вмісту ПАР перенапруга РВК збільшується

Такі дані підтверджуються даними РФС, де виявлено збільшення частки інертних кисеньвмісних радикалів, що також спостерігалося в випадку використання флуору, як добавки до електроліту осадження PbO_2.

Незважаючи на те, що цільовим процесом являється процес окиснення органічних сполук у розчині, у водних розчинах ми не можемо суттєво побороти виділення кисню, і воно вносить найбільший вклад у вихід за струмом. Ми намагаємося підвищити внесок цільового процесу.

І, повертаючись до питання про селективність матеріалу, на жаль, збільшення перенапруги виділення кисню не вказує на збільшення швидкості окиснення органічних сполук, оскільки остання може змінюватися незалежно від значення потенціалу виділення кисню, що свідчить про те, що в цих процесах беруть участь різні за енергією зв'язку кисеньвмісні частинки.

З огляду на селективність матеріалу, оскільки концентрація токсичних ароматичних сполук невелика, та досліджувані процеси проходять у водному середовищі, де основним процесом являється виділення кисню, а окиснення органічних речовин – вторинний процес. У таких процесах необхідно використовувати стабільні за високих анодних потенціалів електрокаталізатори. Вибрані нами електроди задовольняють цим вимогам. Нами вивчені процеси електрокаталітичного руйнування вибраних органічних сполук. Наприклад, нітрофуразон, хлорамфенікол, 4-нітроанілін. Моделлю галогенованих органічних сполук було обрано 4-хлорфенол, а бензохінон – як представника негалогенованих ароматичних органічних сполук. Більшість досліджуваних сполук окиснюється із утворенням проміжних продуктів хіноїдної структури.

Аналіз отриманих даних показує, що виділення кисню та окиснення органічних сполук (зокрема нітрофуразону) відбуваються через один і той же тип проміжних оксигеновмісних частинок. Спостерігається явне пригнічення виділення кисню на SnO_2 за наявності як органічної сполуки, так і іонів Cl^- в розчині. Нітрофуразон руйнується ефективніше на PbO_2, завдяки великій кількості оксигеновмісних частинок, міцно зв'язаних із поверхнею оксиду, що характерно для плюмбум(IV) оксиду.

Слід зазначити, що за наявності 3 г $дм^{-3}$ хлориду в електроліті найбільша кількість OCl^-, що бере участь у вторинних окисних процесах, виробляється на легованому SnO_2, що дозволяє досягти загальної швидкості процесу, зіставлюваної з PbO_2-анодами, що може бути цікавим з точки зору використання таких матеріалів для знезараження лікарняних стоків.

Досліджено властивості електрокаталізатора з активним шаром на основі SnO_2, допованого металами платинової групи, селективного до утворення гіпохлоритної кислоти з низькоконцентрованих хлоридних розчинів. Показано, що такий анод не є ефективним електрокаталізатором прямого електрохімічного окиснення забруднювачів, однак його застосування дозволяє на аноді одержати велику кількість гіпохлориту, а також певну кількість кисню, що за відновлення на катоді приводить до синтезу гідроген пероксиду та утворення додаткової пероксенової системи.

Таким чином, встановлено, що на покритті, що складається практично із α-фази, перенапруга виділення кисню значно менше в результаті більшої гідратованості покриття порівняно з покриттям із більшим вмістом β-фази. Відмінності в кристалографічній орієнтації за фіксованого фазового складу плюмбум(IV) оксиду практично не впливають на кінетику виділення кисню. За характером впливу на реакцію виділення кисню, композитні матеріали з ПАР можна поділити на дві групи: такі, що зменшують перенапругу виділення кисню (з гідрогенкарбоновим ланцюгом) та такі, що збільшують перенапругу виділення кисню (з флуоркарбоновим ланцюгом). В останньому випадку це пов’язано, як і у випадку модифікування PbO_2 атомами Флуору, зі збільшенням міцності зв’язку кисеньвмісних радикалів із поверхнею електрода.

На прикладі модельних сполук було зроблено порівняння електрокаталітичної активності оксидних анодів SnO_2 та PbO_2. Так, було виявлено, що нітрофуразон руйнується ефективніше на PbO_2, завдяки великій кількості кисеньвмісних частинок, міцно зв’язаних із поверхнею оксиду, що характерно для плюмбум(IV) оксиду.

Разом із тим, за наявності хлорид-іонів в електроліті найбільша кількість гіпохлоритної кислоти, що бере участь у вторинних окисних процесах, виробляється на легованому SnO_2, що дозволяє досягти загальної швидкості процесу, зіставлюваної з PbO_2-анодами, та може бути цікавим з

точки зору використання таких матеріалів для знезараження лікарняних стоків.

Показано, що SnO_2-електрод не є ефективним електрокаталізатором прямого електрохімічного окиснення забруднювачів, однак його застосування дозволяє на аноді одержати велику кількість гіпохлориту, а також певну кількість кисню, що за відновлення на катоді приводить до синтезу гідроген пероксиду та утворення додаткової пероксенової системи.

Виявлено, що електрокаталітичну активність PbO_2 можна підвищити за рахунок утворення композитів металоксид-ПАР. Так, наприклад, за використання PbO_2-натрію додецилсульфату константа швидкості руйнування хлорамфеніколу збільшується в кілька разів.

В сьомому розділі описано ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК – ПРОМІЖНИХ ПРОДУКТІВ ОКИСНЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ.

Розглянемо електрохімічну конверсію ароматичних сполук в аліфатичні на прикладі 4-нітроаніліну (табл. 2).

Таблиця 2

Електрохімічна конверсія 4-нітроаніліну в аліфатичні сполуки

Анодний матеріал	Константа швидкості деградації вихідної речовини, $k \cdot 10^2$, $хв^{-1}$	Досягнення ступеня конверсії 95 %, хв
PbO_2 (α-фаза)	1,68	178
PbO_2 (β-фаза)	1,84	162
PbO_2–0,042% Ni	2,66	113
PbO_2–4% TiO_2	3,02	99
PbO_2–2% SDS	3,20	94
PbO_2-Nafion®	4,2	71
PbO_2–TiO_2–SDS	4,5	67

Як і в процесі виділення кисню на покритті, що переважно складається із α-фази, спостерігається найнижча парціальна швидкість окиснення ароматичних сполук, що підкреслює, що для нас таки матеріали не цікаві. Покриття модифіковане нікелем, нестійке та має обмежений ефект. Найбільший практичний інтерес представляють досліджувані електрокаталізатори PbO_2-ПАР, PbO_2-полімер, PbO_2-TiO_2-ПАР. Їх каталітична активність збільшується майже в 2,5 рази. Ми припускаємо, що такий ефект, як і в процесі виділення кисню пов'язаний із утворенням частинок з більшою міцністю зв’язку, які, виходячи з експериментальних даних, и беруть участь в окисненні органічних сполук.

Хоча такі значення дуже низькі для використання в очистці стічних вод. Ми пропонуємо для інтенсифікації процесу очистки стічних вод збільшити вихід вторинного окиснення органічних сполук. Зробити це можна за рахунок перемішування електроліту з використанням стаціонарної мішалки, що не досить доцільно під час очистки стічної води, або проведенням процесу в протоці води.

Однією з особливостей електролізу органічних сполук являється низька електропровідність електроліту. Тому для успішного електролізу відстань між електродами повинна бути дуже малою, а площа електродів за можливістю великою. Останнього можна досягти за використання щілинного електролізеру з плоскопаралельними електродами, які чергуються, або використовуючи систему з коаксіальним розташуванням електродів (рис. 27), в якій можна в широкому діапазоні змінювати співвідношення анодної та катодної густин струму.

Проте навіть для таких систем не існує універсального анодного матеріалу. Для руйнування різної за природою органіки потрібні різні за складом електрокаталізатори. Ми пропонуємо використовувати послідовну гідродинамічну схему, що представляє собою електролізер, побудований з кількох послідовно з’єднаних бездіафрагменних протокових електрохімічних комірок із коаксіальним розташуванням електродів (анод – стрижень із

матеріалу на основі модифікованого плюмбум(IV) оксиду із високою каталітичною активністю та селективністю до електрохімічної конверсії в залежності від функціональної групи (галоген-, нітро- та аміногрупи); катод – титанова трубка) (рис. 28)

Рис. 27. Електрохімічна комірка з коаксіальним розташуванням електродів

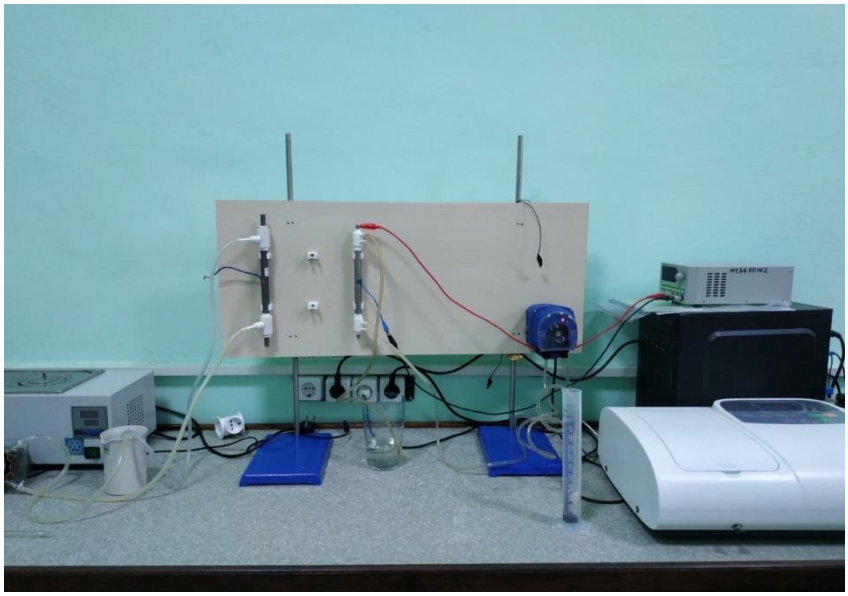


Рис. 28. Електролізер

Інтенсифікація процесу відбуватиметься шляхом використання різних матеріалів для різних призначень та комбінуванням комірок для збільшення парціальної швидкості проміжних процесів. Параметрами варіювання виступатимуть густина струму та швидкість протоку води.

Як бачимо, така система надає переваги (табл. 3). В таблиці наведено кінетичні розрахунки електроокиснення п-бензохінону в протоковій ситемі.

Таблиця 3

Константи швидкості електроокиснення п-бензохінону

j_a, мА см$^{-1}$ / $V_{прот.}$, л год$^{-1}$	20	30	50
4	0,01	0,03	0,06
6	0,01	0,03	0,08
10	0,01	0,03	0,13

В проточних електролізерах, на відміну від стаціонарних, час електролізу, необхідний для досягнення ступеня конверсії 95%, буде скорочений більше ніж в 10 разів за рахунок підвищення об'ємної густини струму і граничного струму, а також утворення хімічних окисників. Це і час перетворення скоротить в 10 разів.

Для створення ефективних модулів необхідно в одній системі поєднати різні процеси: електрохімічні та хімічні, наприклад, провести пряме електрохімічне окиснення забруднювачів до відсутності біологічної активності, а подальше руйнування та знезараження проводити у вторинній хімічній гомогенно- або гетерогенно-каталітичній системі.

Таким чином, показано, що зміна фазового складу від α-до β- приводить до збільшення константи швидкості руйнування органічних речовин. За використання запропонованих композитних електрокаталізаторів швидкості руйнування ароматичних забруднювачів зростають у 1,4-2,4 рази. Найефективнішими для використання є електрокаталізатори з флуоровмісними ПАР та полімерами, а також потрійні системи PbO_2-TiO_2-ПАР.

Для інтенсифікації процесу електрохімічного руйнування ароматичних забруднювачів були запропоновані проточні системи з електрохімічним комірками коаксіального типу, що дозволило в 10 разів збільшити швидкість руйнування органічних сполук до досягнення ступеня перетворення в 95%. Враховуючи залежність швидкості руйнування органічних сполук від їх природи та складу композиту пропонується послідовно комбінувати окремі електрохімічні комірки в єдиний модуль.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі встановлено взаємозв'язок між умовами формування, закономірностями нуклеації, складом, фізико-хімічними властивостями композитів на основі PbO_2 та їх електрокаталітичною активністю та селективністю, що дозволило розв'язати важливу наукову

проблему каталізу щодо створення композитних матеріалів металоксид–ПАР(полімер) із заданими функціональними властивостями.

1. Для одержання осадів плюмбум(IV) оксиду, що переважно складаються із α-фази, був рекомендований 1 М метансульфонатний електроліт, а для отримання покриттів, які складаються переважно із β-фази, – 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0.1 М HNO_3 або 0.1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 0.1 М CH_3SO_3H. Ці електроліти були вибрані як базові для подальших досліджень. Результати досліджень показали, що перспективнішим для створення композитних матеріалів є оксид, збагачений β-фазою. Наявність поверхнево-активних речовин (ПАР) в цих розчинах одночасно впливає на кінетику нуклеації, як α-, так і β-фази, але не приводить до суттєвої зміни фазового складу.

2. Комплексні дослідження впливу ПАР та полімерів на кінетику осадження PbO_2 вказують на пригнічення процесу внаслідок адсорбції. За цього ефект залежить як від природи ПАР, так і довжини флуор-карбонового ланцюга. На відміну від цього, за наявності в електроліті полімера Nafon® спостерігається екстремальна залежність гетерогенної константи швидкості осадження від концентрації добавки, що обумовлено одночасним впливом на кінетику електроосадження ψ` потенціалу та параметру інгібування S.

3. За наявності в електроліті добавок ПАР та полімерів утворюються композитні покриття PbO_2-ПАР та PbO_2-полімер, склад яких залежить від концентрації добавки та густини струму осадження. Варіювання цих параметрів дозволяє змінювати кількість добавок в композиті від 1 до 18 мас.%.

4. Для одержання композитів складу PbO_2-TiO_2-ПАР запропоновано використовувати суспензійні електроліти, де в якості частинок дисперсної фази виступає TiO_2, а в якості добавки – ПАР. Використання таких розчинів створює можливість одержання композиту зі збільшеною кількістю TiO_2 та ПАР, порівняно з подвійними системами.

5. Встановлено, що на покритті, що складається практично із α-фази, перенапруга виділення кисню значно менше в результаті більшої гідратованості покриття порівняно з покриттям із більшим вмістом β-фази. Відмінності в кристалографічній орієнтації за фіксованого фазового складу плюмбум(IV) оксиду практично не впливають на кінетику виділення кисню. За характером впливу на реакцію виділення кисню, композитні матеріали з ПАР можна поділити на дві групи: такі, що зменшують перенапругу

виділення кисню (з гідроген карбоновим ланцюгом) та такі, що збільшують перенапругу виділення кисню (з флуоркарбоновим ланцюгом).

6. Показано, що зміна фазового складу від α-до β- приводить до збільшення константи швидкості руйнування органічних речовин. За використання запропонованих композитних електрокаталізаторів швидкості руйнування ароматичних забруднювачів зростають у 1,4-2,4 рази. Найефективнішими для використання є електрокаталізатори з флуоровмісними ПАР та полімерами, а також потрійні системи PbO_2-TiO_2-ПАР.

7. Для інтенсифікації процесу електрохімічного руйнування ароматичних забруднювачів були запропоновані проточні системи з електрохімічним комірками коаксіального типу, що дозволило в 10 разів збільшити швидкість руйнування органічних сполук до досягнення ступеня перетворення в 95%. Враховуючи залежність швидкості руйнування органічних сполук від їх природи та складу композиту пропонується послідовно комбінувати окремі електрохімічні комірки в єдиний модуль.

8. Використання поверхнево-активних речовин та полімерів, які за рахунок гідрофобізації сприяють збільшенню кількості міцнозв'язаних із поверхнею електрода кисеньвмісних частинок на одержаних композитних матеріалах на основі PbO_2, приводить до зростання парціальної швидкості окиснення органічних сполук. Таким чином, основним фактором керування електрокаталітичною активністю в процесах із перенесенням кисню є хімічний склад матеріалу, а зміна його структурних властивостей має вторинний характер.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, що розкривають основні наукові результати дисертації

1. **Shmychkova, O**.; Luk'yanenko, T.; Piletska, A.; etc. Electrocrystallization of lead dioxide: influence of early stages of nucleation on phase composition. J. Electroanal. Chem. **2015**, 746, 57-61. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень за використання інверсійної вольтамперометрії*, *аналіз початкових стадій кристалізації з адаптацією модельних уявлень про характер нуклеації*

*плюмбум(*IV) *оксиду, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування*. *Дисертанткою був запропонований експрес-метод напівкількісної оцінки фазового складу покриттів, в основі якого аналіз потенціалу піків відновлення утворюваних осадів на інверсійній вольтамперограмі*).

2. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Amadelli, R.; etc. Electrodeposition of Ni^{2+}-doped PbO_2 and physicochemical properties of the coating. J. Electroanal. Chem. **2016**, 774, 88–94. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення радіохімічних досліджень, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).*

3. **Шмычкова, О.Б.**; Лукьяненко, Т.В.; Величенко А.Б. Влияние ионов Ni^{2+} на электроосаждение PbO_2. *Вопр. химии и хим. технологии*. **2016**, 3(107). 40–46. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення кінетичних досліджень, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

4. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. The influence of early stages of PbO_2 nucleation on its phase composition. Chem. Met. Alloys. **2016**, № 3-4, 99–104. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: узагальнення та інтерпретація результатів досліджень стосовно фазового складу покриттів, підготовка рукопису).*

5. **Шмычкова, О.Б.**; Лукьяненко, Т.В.; Гиренко, Д.В.; та ін. Влияние анионных добавок на закономерности электроосаждения диоксида свинца из нитратных электролитов. *Вопр. химии и хим. технологии*. **2016**, 4(108), 31–37. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

6. **Shmychkova, O.B.**; Luk'yanenko, T.V.; Amadelli, R.; etc. Physicochemical properties of PbO_2 modified with nickel ions. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **2017**, 53, 68–74. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

7. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Lead dioxide electrocrystallization from nitrate and methanesulfonate electrolytes: the influence of various dopants on initial stages. ECS Transactions. 2017, 77(11), 1617–1623. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

8. **Shmychkova, O.**; Knysh, V.; Luk'yanenko, T.; etc. Electrodeposition of composite PbO_2–TiO_2 materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. J. Solid State Electrochem. **2017**, 21, 537–544. (входить до наукометричних баз, що індексуються. Scopus, WoS). Видання віднесене до другого квартилю

(**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень стосовно потрійних композитних систем* PbO_2-TiO_2-*ПАР, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).*

9. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. The electrochemical oxidation of 4-nitroaniline and 4-nitrophenol on modified PbO_2-electrodes. Bull. Dnipr. Univ. Ser. Chem. **2017**, 25(1), 27–35. (входить до наукометричних баз, що індексуються WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

10. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Amadelli, R.; etc. The electrochemical oxidation of salicylic acid and its derivatives on modified PbO_2-electrodes. Bull. Dnipr. Univ. Ser. Chem. **2017**, 25(1), 36–44. (входить до наукометричних баз, що індексуються WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

11. Velichenko, A.; Knysh, V.; Luk'yanenko, T.; **Shmychkova, O.** The composition and properties of composite PbO_2–TiO_2 materials electrodeposited from colloidal methanesulfonate electrolytes. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. **2017**, 4, 14–20. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

12. **Shmychkova, O.B.**; Knysh, V.A.; Luk'yanenko, T.V.; etc. Electrocatalytic processes on PbO_2 electrodes at high anodic potentials. Surf. Eng. Appl. Electrochem. **2018**, 54(1), 38–46 (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису (включаючи змістовний переклад).*

13. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Dmitrikova, L.; etc. Modified lead dioxide for organic wastewater treatment: Physicochemical properties and electrocatalytic activity. J. Serb. Chem. Soc., **2019**, 84(2), 187–198. (входить у перелік видань, включених до наукометричних баз Scopus та WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

14. Luk'yanenko, T.; **Shmychkova, O.**; Dmitrikova, L.; etc. The composition and electrocatalytic activity of composite PbO_2-surfactant electrodes. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. **2019**, 2019(5), 65–70. (входить у перелік видань, включених до наукометричних баз Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

15. Luk'yanenko, T.V.; **Shmychkova, O.B.**; Yanova, C.V.; etc. The synthesis and electrocatalytic activity of PbO_2-polyelectrolyte and PbO_2-surfactant composite coatings. J. Chem. Technol. **2019**, 27(1), 92–100. (входить у перелік

видань, включених до наукометричних баз Scopus та WoS). (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення результатів, підготовка рукопису).*

16. Velichenko, A.; Luk'yanenko, T.; **Shmychkova, O.** Morphology and phase composition of lead dioxide coatings: Influence of methanesulfonate ions. J. Energy Storage. **2020**, 30, 101581 (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень стосовно вибору оптимальних електролітів для електроосадження композитів із заданим фазовим складом, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).*

17. Luk'yanenko, T.; **Shmychkova, O.**; Velichenko, A. PbO_2-surfactant composites: electrosynthesis and catalytic activity. J. Solid State Electrochem. **2020**, 24(4), 1045–1056. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень стосовно кінетики електроосадження та фізико-хімічних властивостей композитів* PbO_2*-натрію лауретсульфат, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).*

18. Velichenko, A.; Luk'yanenko, T.; **Shmychkova, O.** Lead dioxide-SDS composites: design and properties. J. Electroanal. Chem. **2020**, 873, 114412 (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень стосовно електросинтезу та застосування композитів* PbO_2*-натрію додецилсульфат, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).*

19. Velichenko, A.; Luk'yanenko, T.; Shmychkova, O.; etc. Electrosynthesis and catalytic activity of PbO_2-fluorinated surfactant composites. J. Chem. Technol. Biotechnol. **2020**, 95(12), 3085–3092. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень щодо закономірностей синтезу композитів металоксид-ПАР із флуорокарбоновим ланцюгом, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).*

20. Velichenko, A.; Luk'yanenko, T.; Nikolenko, N.; **Shmychkova, O.**; etc. Composite Electrodes PbO_2-Nafion®. J. Electrochem. Soc. **2020**, 167(6), 063501. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення досліджень стосовно встановлення закономірностей електроосадження та фізико-хімічних властивостей композитів металоксид-поліелектроліт,*

узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису до опублікування).

21. **Shmychkova, O.**; Zahorulko, S.; Luk'yanenko, T.; etc. Electrochemical oxidation of chloramphenicol with lead dioxide–surfactant composites, Water Environ. Res. **2021**, 93(11) 2716–2726 (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту стосовно електроокиснення модельної сполуки за використання електрокаталізатора* PbO_2*-натрію додецилсульфат у водних розчинах різного складу, узагальнення результатів, підготовка рукопису).*

22. Knysh, V; **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; etc. Electrosynthesis and characterization of lead dioxide–perfluorobutanesulfonate composite, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, **2021**, 2021(5), 68–76. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення результатів, підготовка рукопису).*

23. **Shmychkova, O.**; Zahorulko, S.; Girenko, D.; etc. Material selection and optimization of conditions for electrooxidation of nitrofurazone: A comparative study of tin and lead dioxides. J. Electrochem. Soc., **2021**, 168(8), 086507. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту стосовно окиснення фурациліну як модельної сполуки за використання різних електродних матеріалів, узагальнення результатів, підготовка рукопису).*

24. Velichenko, A.; **Shmychkova, O.**; Samiolo, L.; etc. Reduction of nitroaromatics on cadmium sulfide: further probing the electrochemical model of semiconductor photocatalysis. J. Solid State Electrochem. **2021**, 25(1), 85–92. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту стосовно вибору та можливості застосування фотокаталізаторів для окиснення нітроароматичних сполук, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

25. Velichenko, A.B.; Luk'yanenko, T.V.; **Shmychkova, O.B.**; etc. New approaches to the creation of nanocomposite anode materials based on PbO_2: a review. Theor. Exp. Chem. **2021**, 57(5), 331–342. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано оригінальний підхід до створення новітніх нанокомпозитних анодних матеріалів на основі плюмбум(*IV*) оксиду*, *узагальнення результатів, підготовка рукопису).*

26. **Shmychkova, O.**; Girenko, D.; Velichenko, A. Noble metals doped tin dioxide for sodium hypochlorite synthesis from low concentrated NaCl solutions.

J. Chem. Tech. Biotech. **2022**, 97(4), 903–913. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS). Видання віднесене до другого квартилю (**Q2**) відповідно до класифікації SCImago Journal. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту стосовно дослідження матеріалів для електрохімічного синтезу кисеньвмісних окисників, що утворюються в процесі електролізу водних розчинів різного складу, узагальнення результатів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, підготовка рукопису).*

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Kinetic regularities of lead dioxide electrocrystallization. In ECS Meeting*: abstracts*, Honolulu, Hawaii (USA), 2016, 3594. (*Здобувач встановила закономірності електрокристалізації, підготувала тези до друку)*.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

2. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. The influence of ionic dopants on initial stages of lead dioxide electrocrystallisation. *Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії*: монографія / В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, О. А. Букет, В. Г. Хоменко; за заг. ред. В. З. Барсукова. – К.: КНУТД, 2016. – С. 199-204. ISBN 978-966-7972-61-5. (*Здобувач встановила закономірності електрокристалізації, виступила з доповіддю на конференції)*.

3. **Шмичкова, О.**; Лук'яненко, Т.; Веліченко, О. Складові малоізношувані аноди з активним шаром на основі PbO_2. В матеріалах Всеукр. наук.-практ. конф. [*«Актуальні проблеми хім. та хім. технол.»*, К.: НУХТ, 2016, 35–36. (*Здобувач здійснила електрохімічний синтез електродів, підготувала тези до друку)*.

4. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Influence of early stages of PbO_2 nucleation on the phase compostion. In proceedings XIII Intern. conf. on crystal chem. of intermetallic compounds: abstracts, Lviv, 2016, 109. (*Здобувач вивчила нуклеацію покриттів, виступила з доповіддю на конференції)*.

5. **Шмичкова, О.Б.**; Лук'яненко, Т.В. Електрохімічна руйнація токсичних органічних речовин ароматичної природи − забруднювачів водного середовища. В матеріалах XX міжнар. наук.-техн. конф. [«*Технологія*-2017»], Сєвєродонецьк, 2017, 147–149. (*Здобувач спланувала та провела експеримент, підготувала тези до друку)*.

6. **Шмичкова, О.Б.**; Манзюк, М.В.; Мурашевич, Б.В. Електрохімічне окиснення саліцилової кислоти на модифікованих PbO_2-анодах. В матеріалах VIII міжнар. наук.-техн. конф. [«*Хімія та сучасні технології*»], Дніпро, 2017, 56–57. (*Здобувач спланувала та провела експеримент, виступила з доповіддю на конференції)*.

7. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Knysh, V. Electrochemical oxidation of toxic organic aromatic substances. In Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph / editor-in-chief V. Z. Barsukov. – Kyiv: KNUTD, 2017. – Part. – P. 207-213. (ISBN 978-966-7972-79-0). (*Здобувач спланувала та провела експеримент, виступила з доповіддю на конференції)*.

8. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Lead dioxide electrocrystallization from nitrate and methanesulfonate electrolytes: the influence of various dopants on initial stages. In ECS Meet. Abstr. – 2017 MA2017-01(38): 1807. (*Здобувач встановила закономірності електрокристалізації, підготувала тези до друку)*.

9. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. The influence of various dopants on initial stages of lead dioxide electrocrystallization from nitrate and methanesulfonate electrolytes. In Lead-*Acid Batteries LABAT'2017*, Albena: LabatScience, 2017, 257–290. (входить до наукометричних баз, що індексуються **Scopus**). (*Здобувач встановила закономірності електрокристалізації, підготувала тези до друку)*.

10. **Shmychkova, O.**; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Lead dioxide based oxide-surfactant composites. In ECS Meeting: abstracts, Atlanta, GA (USA), 2019, 826. (*Здобувач вивчила властивості покриттів* PbO_2*-ПАР, підготувала тези до друку)*.

11. **Шмичкова, О.Б.**; Лук'яненко, Т.В.; Книш, В.О.; та ін. Вплив флуоровмісних поверхнево-активних речовин та поліелектролітів на закономірності електроосадження PbO_2. В *Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми, перспективи*: збірник наукових праць IX Українського з'їзду з електрохімії за участю закордонних вчених, причвячений 90 річниці від дня заснування Інституту загальної та неогрганічної хімії ім В.І. вернадського НАН України, Київ, 2021, 42–43. (*Здобувач встановила вплив довжини флуорокарбонового ланцюга на властивості композитів, виступила з доповіддю на конференції)*.

АНОТАЦІЯ

Робота присвячена встановленню загальних закономірностей формування композитних електрокаталізаторів системи PbO_2-ПАР (полімер) заданого складу, виявленню впливу добавок у електроліт на закономірності осадження, склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність композитів у реакціях руйнування ароматичних забрудників. В роботі встановлені закономірності впливу добавок поверхнево-активних речовин та полімерів на нуклеацію PbO_2. Так, наприклад, виявлено, що і в нітратних, і в метансульфонатних електролітах за збільшення довжини карбонового ланцюга аніонних ПАР із високою поверхневою активністю (натрію додецил сульфат та лаурет сульфат) та фторовмісних спостерігається незначне зменшення вмісту α-фази PbO_2 в межах 10%. За цього мінімальний вміст спостерігається для покриттів PbO_2-натрію лауретсульфат та PbO_2-перфторогексансульфонат, що містять 16 та 8 атомів Карбону, відповідно. Запропоновано експрес-метод напівкількісної оцінки фазового складу покриттів, в основі якого лежить аналіз відновлення утворюваних осадів на

інверсійній вольтамперограмі. Показано, що на відміну від поверхнево-активних речовин, за наявності в електроліті полімера Nafon® спостерігається екстремальна залежність гетерогенної константи швидкості осадження від концентрації добавки, що обумовлено одночасним впливом на кінетику електроосадження ψ` потенціалу та параметру інгібування S. Показано, що за використання у якості добавок ПАР і поліелектролітів, а також застосування агрегативно стабільних суспензійних електролітів із нанорозмірними частинками дисперсної фази та ПАР, можна отримувати новітні композитні матеріали (металоксид-ПАР, металоксид-полімер та потрійні системи PbO_2-TiO_2-ПАР), що суттєво відрізняються за своїм складом. Варіювання складу електроліту осадження, густини струму і температури дозволяє змінювати вміст добавок у композитах від 1 до 18 мас.%, що дає змогу керовано впливати на морфологію, текстуру, фазовий склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність електрокаталізаторів на основі PbO_2 у цільових процесах.

ABSTRACT

The work concerns the establishment of general formation regularities of PbO_2-surfactant (polymer) composites with a given composition; the identification of additives effect on the deposition kinetics, composition, physicochemical properties, electrocatalytic activity and selectivity of composites to oxidation of aromatic contaminants. It was found that there is a slight decrease in α-phase PbO_2 within 10% in both nitrate and methanesulfonate electrolytes with increasing length of the carbon chain of anionic surfactants with high surface activity (sodium dodecyl sulfate and laureth sulfate) and fluorine-containing surfactants. Therefore, the minimum content is observed for PbO_2-sodium laureth sulfate and PbO_2-perfluorohexane sulfonate coatings containing 16 and 8 carbon atoms, respectively. An express method of semi-quantitative assessment of the phase composition of coatings has been proposed, which is based on the analysis of the oxide reduction on the inversion voltammogram. It is shown that in contrast to surfactants, there is an extreme dependence of the heterogeneous deposition rate constant vs. the additive concentration in the presence of Nafon® polymer. It is shown that use of surfactants and polyelectrolytes, as well as the aggregately stable suspension electrolytes with nanosized particles of the dispersed phase and surfactants, one can get the novel composites (metalloxide-surfactant (polymer) and ternary systems PbO_2-TiO_2-surfactant), which differ significantly in composition. Variation in the deposition conditions allows one to change the content of additives in composites from 1 to 18 wt.%, which enables directed affection on morphology,

texture, phase composition, physicochemical properties, electrocatalytic activity and selectivity of electrocatalysts based on PbO_2 in target processes.