

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

ДОБРОВЕЦЬКА ОКСАНА ЯРОСЛАВІВНА



УДК 621.35:546.98/59

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ
НАНОЧАСТИНОК Pd-Au У СЕРЕДОВИЩІ ОРГАНІЧНИХ АПРОТОННИХ
РОЗЧИННИКІВ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Кунтий Орест Іванович,
Національний університет
Львівська політехніка”,
професор кафедри хімії і технології
неорганічних речовин

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, ст.н.сп.
Берсірова Оксана Леонідівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу електрохімії водних розчинів

кандидат технічних наук, доцент
Штефан Вікторія Володимирівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
доцент кафедри технічної електрохімії

Захист відбудеться “5” липня 2016 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “__” червня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук, професор



Шабанова Г. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останнє десятиліття інтенсивно досліджують біметалеві наноструктуровані системи, оскільки порівняно з відповідними монометалевими, які відзначаються, насамперед, значно вищими каталітичними властивостями. Найбільше вивченими серед них є системи Pt-M (M = Ti, Fe, Co, Mo, W, Ni, Au та інші), які вирізняються найвищою каталітичною активністю у хімічних і електрохімічних процесах, зокрема в анодному окисненні низькомолекулярних спиртів, формиатної кислоти тощо, та використання у паливних елементах, сенсорах. Однак висока вартість платини та невеликі її запаси зумовлюють необхідність пошуків альтернативних нанобіметалів. Перспективними є дешевші та доступніші каталізатори на основі системи Pd-M (Pd-Ru, Pd-Au, Pd-Ag та інші), серед яких особливою ефективністю відзначається система Pd-Au.

Каталітичні активності біметалевих наносистем є функцією морфології поверхні, геометрії частинок і вмісту компонентів у них. Оскільки останні перебувають у залежності *метод* → *будова (склад)* → *властивості*, визначальним є метод одержання. Серед відомих методів електрохімічні є найбільш доцільними з технологічного, екологічного та й економічного поглядів. Зважаючи на необхідність формування біметалевого осаду заданого складу, геометрії наночастинок та їх розподілу по поверхні основи, використання імпульсного режиму електролізу є одним з найефективніших технологічних прийомів для керованого синтезу. Електрохімічне співосадження паладію та золота найбільше досліджено у водних розчинах. Проте таке середовище обмежує використання високих значень катодних потенціалів із-за перебігу небажаного процесу електровиділення водню, що ускладнює стабільність процесу одержання біметалевих наноструктур. Тому останніми роками щораз збільшується інтерес до використання органічних апротонних розчинників, що зумовлено низкою переваг неводного середовища.

Отже, дослідження, скеровані на електрохімічне осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму в середовищі органічних апротонних розчинників, є завданням важливим, актуальним і перспективним для одержання високоефективних біметалевих наноструктурованих електродів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідницької тематики кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” у відповідності до держбюджетних НДР Міністерства освіти і науки України “Одержання наночастинок дорогоцінних металів імпульсним електролізом” (№ ДР 0114U001699), у якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у розробленні наукових основ і технологічних засад електрохімічного осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму електролізу в середовищі органічних апротонних розчинників.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні завдання:

– обґрунтувати доцільність осадження наночастинок Pd-Au на поверхні склографіту за імпульсного режиму електролізу із середовищ органічних апротонних розчинників;

– встановити раціональні умови (склад електроліту, тривалість імпульсу та паузи, температура) електрохімічного осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au;

– експериментально визначити вплив значень катодних потенціалів на швидкість електролізу, склад наносистеми Pd-Au, її морфологію та розміри частинок;

– дослідити вплив тривалості електроосадження (кількості циклів) на морфологію осаду та розміри наночастинок;

– встановити можливість формування наноструктурованої системи Pd-Au гальванічним заміщенням на магнії в середовищі диметилформаміду;

– дослідити каталітичні властивості одержаних наноструктурованих осадів Pd-Au в анодному окисненні метанолу.

Об'єкт дослідження – електрохімічне осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au у середовищі органічних апротонних розчинників.

Предмет дослідження – закономірності, що спостерігаються під час електрохімічного одержання наночастинок Pd-Au за імпульсного струму; технологічні умови електролізу (склад електроліту, природа розчинника, електричні параметри); морфологія та склад наноструктурованих осадів; каталітична активність наноструктурованих Pd-Au/GC електродів.

Методи дослідження. Під час виконання дисертаційної роботи використано сучасні фізико-хімічні методи. Особливості і закономірності одержання нано-Pd-Au встановлено методом вольтамперометрії та хроноамперометрії. Робочі параметри формування нано-Pd-Au визначено вольтамперометрією за імпульсного струму. Хімічний склад наноструктурованих осадів встановлено енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізом. Морфологію наноосадів Pd-Au досліджено за допомогою сканівної електронної мікроскопії (мікроскопи: ZEISS EVO 40XVP, SIGMA Carl Zeiss, PEMMA-102-02). Вміст відновлюваних металів під час гальванічного заміщення на магнії у DMF розчинах здійснено методом атомно-адсорбційної спектроскопії (атомно-абсорбційний спектрофотометр AAS-IN в полум'ї повітря–пропан–бутан, довжина хвилі – 340.5 нм). Каталітичну активність наноструктурованих осадів Pd-Au визначено методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА), за допомогою потенціостата Bipotentiostat, моделі AFCBP1, із програмою VAM-9. Обробка експериментальних даних здійснена у рамках спеціалізованого програмного забезпечення (IPC-Pro, Inconico Screen Calipers 4.0, OriginPro 8.0).

Наукова новизна отриманих результатів:

– вперше запропоновано, обґрунтовано і використано перспективний метод керованого одержання каталітично активних наночастинок Pd-Au імпульсним режимом електролізу в середовищі органічних апротонних розчинників;

– вперше експериментально встановлено, що за потенціалів -0.3...-1.5 В з DMSO розчинів складу: (0.001М...0.004)М PdCl₂ + (0.001...0.004)М H[AuCl₄] + 0.05М Bu₄NClO₄, за тривалості імпульсу 6, паузи – 300 мс, температури 35 °С

паладій та золото співосаджуються з утворенням сфероподібних частинок Pd-Au та їх агломератів із розмірами 50...260 нм;

– вперше встановлено, що головними параметрами впливу на склад nanoосаду Pd-Au є значення катодних потенціалів і концентрація PdCl₂ та H[AuCl₄] у розчинах. За збільшення $E_{кат}$ в діапазоні -0.3...-1.5 В вміст паладію в осаді зростає практично лінійно;

– вперше визначено, що під час формування nanoосаду Pd-Au за кожного циклу імпульс-пауза відбувається утворення зародків та їх ріст, що дає змогу кількістю циклів задавати тип осаду (від дискретних частинок та їх агломератів до наноплівок) та розміри наночастинок;

– вперше встановлено, що за співосадження паладію та золота з DMF розчинів гальванічним заміщенням на магнієвій поверхні формуються осади Pd-Au із сферичних мікро- та наночастинок;

– вперше виявлено каталітичну активність наноструктурованого Pd-Au/GC, одержаного за імпульсного режиму електролізу з середовища DMSO, в реакціях анодного окиснення метанолу.

Практичне значення одержаних результатів для електрохімічної галузі полягає у розробленні складів електролітів та режимів електрохімічного одержання електродів з наночастинками Pd-Au, які проявляють каталітичну активність у реакції анодного окиснення метанолу. Висока ефективність каталітично активного наноструктурованого Pd-Au/GC підтверджена результатами випробувань у ТОВ “Автономні джерела струму” (м. Великі Мости). Випробувані Pd-Au/GC рекомендовані для використання у паливних елементах.

Результати, отримані під час дисертаційних досліджень, використано у навчальному процесі кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка”, зокрема у теоретичних і лабораторних заняттях з дисциплін “Нові електрохімічні системи і електрохімічні технології у промисловості, охороні довкілля та енергетиці” та “Методи досліджень електрохімічних систем і процесів” (для магістрів напряму підготовки 8.05130103 – Технічна електрохімія).

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково-технічної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних та практичних дослідженнях, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення досліджень одержання наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму електролізу, проведення досліджень по впливу складу електроліту, тривалості імпульсу та паузи, температури на швидкість електролізу, встановлення можливості формування наноструктурованої системи Pd-Au гальванічним заміщенням, проведення досліджень каталітичних властивостей наноструктурованих осадів Pd-Au.

Енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз та сканівна електронна мікроскопія одержаних осадів проведені із залученням фахівців та обладнання: Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України, Department of Chemistry University of Florence (Італія) та кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

Апробація результатів дисертації. Про основні положення та результати дисертаційної роботи доповідали на: IV і V Міжнародних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2012 р., 2014 р.); XI Міжнародній конференції “КОРОЗІЯ-2012” (м. Львів, 2012 р.); International meeting Clusters and nanostructured materials (CNM-3) (м. Ужгород, 2012 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2013 р.); XIV Науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2013” (м. Львів, 2013 р.); The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”(NANO–2013) (м. Буковель, 2013 р.); XII Міжнародній конференції “КОРОЗІЯ-2014” (м. Львів, 2014 р.); 2nd International research and practice conference NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS (м. Львів, 2014 р.); Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій” (м. Тернопіль, 2014 р.); XV Науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2015” (м. Львів, 2015 р.); 3rd International research and practice conference NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2015 (м. Львів, 2015 р.); VII Українському електрохімічному з’їзді (м. Харків, 2015 р.); II Міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (APCTOS2) (м. Львів, 2015 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 22 наукових публікаціях, з них: 5 статей у наукових фахових виданнях України (2 – у журналах наукометричної бази SCOPUS); 2 – в іноземних періодичних наукових виданнях (SCOPUS); 3 патенти України; 12 – у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 148 сторінок, з них 68 рисунків по тексту; 3 рисунки на 3 окремих сторінках; 8 таблиць по тексту; списку використаних джерел з 175 найменувань на 20 сторінках; 5 додатків на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовану мету і завдання, визначено об’єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано наукову новизну та практичну цінність роботи.

У **першому розділі** наведено результати аналізу джерел наукової літератури, які стосуються теми дисертації. Проаналізовано найбільше вивчені металеві та біметалеві наноструктуровані системи, зокрема Pd-Au, їхні склад, морфологію, властивості. Показано сфери їх застосування. Доведено доцільність одержання наноструктурованого Pd-Au як ефективного каталізатора. Систематизовано методи та електроліти одержання Pd-Au, їхні переваги та недоліки. Доведена доцільність і можливість формування наноструктурованого Pd-Au за імпульсного струму та за використання електролітів на основі органічних апротонних розчинників.

У **другому розділі** обґрунтовано використання реактивів, матеріалів і методики проведення експериментів та технічну апаратуру та установки для

експериментальних досліджень.

Матеріалом основи для осадження наночастинок Pd-Au є склографіт (GC) (за імпульсного електролізу) та магній (за гальванічного заміщення). Для приготування електролітів використовували реактиви марки “хч” та “чда”: DMSO, DMF, PdCl₂, H[AuCl₄], [C₄H₉]₄NClO₄ (Bu₄NClO₄), [C₂H₅]₄NCl (Et₄NCl).

Електрохімічні дослідження проводили у рамках методик з використанням методів стаціонарної, імпульсної та циклічної вольтамперометрії. Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата IPC-Pro з відповідним комп'ютерним програмним забезпеченням. Як робочий електрод (катод) використовували GC, допоміжний електрод (анод) – платину. Електродний потенціал вимірювали відносно хлорид-срібного електрода порівняння.

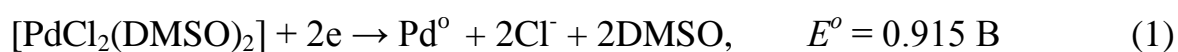
Дослідження каталітичних властивостей наноструктурованого Pd-Au/GC електрода під час анодного окиснення метанолу в 0.5M NaOH здійснювали циклічною вольтамперометрією за використання потенціостата Bipotentiostat (Model AFCBP1) зі встановленою програмою VAM-9.

Морфологію осадів досліджували за допомогою сканівних електронних мікроскопів: ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ), SIGMA Carl Zeiss (University of Florence, Італія) з енергією 15 кВ та PEMMA-102-02 (Львівський національний університет імені Івана Франка) з енергією 20 кВ. Вміст паладію та золота в одержаних осадах визначали енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізом INCA Energy.

Третій розділ присвячено експериментальному дослідженню електрохімічного співосадження паладію та золота на поверхню склографіту з DMSO та DMF розчинів PdCl₂ + H[AuCl₄], за присутності струмопровідних додатків Bu₄NClO₄ (Et₄NCl), за імпульсного режиму електролізу.

Показано, що у діапазоні катодних потенціалів -0.3...-1.5 В із розчинів складу: (0.001...0.004)M PdCl₂ + (0.001...0.004)M H[AuCl₄] + 0.05M Bu₄NClO₄ (Et₄NCl) у DMSO (DMF), за температур 25...55 °С паладій і золото співосаджуються з формуванням наноструктурованої системи Pd-Au. Встановлено, що з підвищенням значення катодного потенціалу вміст паладію в осаді Pd-Au, одержаного з DMSO розчинів, зростає практично лінійно (рис. 1). До того ж до $E_{кат.} = -1.1$ В переважаючим є вміст золота, що зумовлено значно більшими густинами струму відновлення золота, порівняно з паладієм, за однакових потенціалів.

Із збільшенням $E_{кат.}$, що практично тотожно й збільшенню $i_{кат.}$, посилюється дифузійний фактор, що послаблює “випереджувальне” відновлення золота. Так це пояснюється зростанням вмісту паладію в осаді до 50 ат.%. Подальше ж збільшення його частки пояснюється накладанням дифузійного фактора та двохелектронного відновлення іонів [PdCl₂(DMSO)₂] за реакцією:



та порівняно з трьохелектронним відновленням іонів [AuCl₄]⁻ за реакцією:



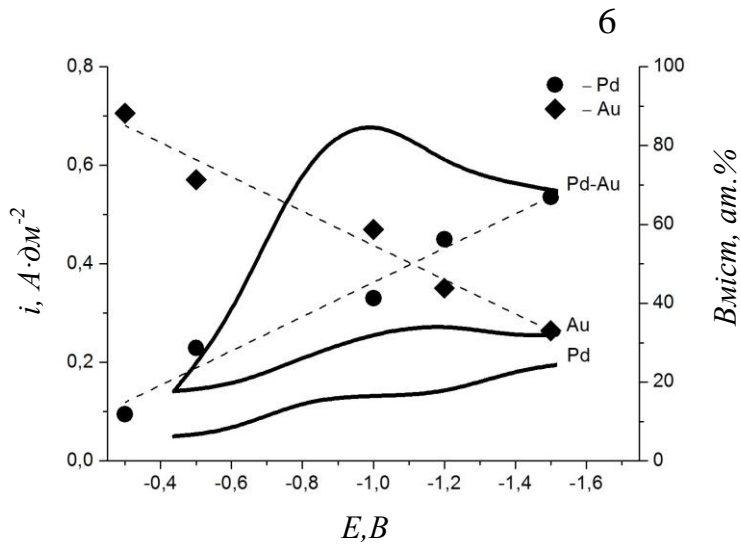


Рисунок 1 – Поляризаційні залежності в DMSO розчинах складів: 0.004M PdCl₂, 0.004M H[AuCl₄] та 0.004M PdCl₂ + 0.004M H[AuCl₄], за присутності 0.05M Bu₄NClO₄, за 35 °C

Зважаючи на “випереджувальне” відновлення золота, досліджено залежність вмісту компонентів в осаді Pd-Au від концентрацій іонів осаджуваних металів у розчині, за рахунок зменшення концентрації H[AuCl₄] від 0.004 до 0.001M. Показано, що пропорційної залежності складу осаду Pd-Au від співвідношення [PdCl₂]:[H[AuCl₄]] не спостерігається. До того ж істотний вплив має значення катодного потенціалу. Так, якщо за $E = -0.5$ В збільшення співвідношення [PdCl₂]:[H[AuCl₄]] у розчині від 1:1 до 4:1 призводить до збільшення вмісту паладію в осаді в ~1.5 рази, то за $E = -1.0$ В – в ~ 2 рази (табл. 1). Отже, фактор концентрацій PdCl₂ та H[AuCl₄] на склад осаду Pd-Au доцільно враховувати у комплексі із значеннями $E_{кат.}$.

Таблиця 1 – Результати досліджень залежності вмісту Pd і Au в осаді Pd-Au від співвідношення [PdCl₂]:[H[AuCl₄]] у DMSO розчинах

№, з/п	E, В	0.004M PdCl ₂ + 0.004M H[AuCl ₄]		0.004M PdCl ₂ + 0.002M H[AuCl ₄]		0.004M PdCl ₂ + 0.001M H[AuCl ₄]	
		Вміст металів, ат. %					
		Pd	Au	Pd	Au	Pd	Au
1	-0.5	29	71	31	69	43	57
2	-1.0	41	59	52	48	85	15

Проведено оцінку впливу температури розчину (25...55 °C) на вміст компонентів та морфологію Pd-Au осадів. Встановлено, що за підвищення температури до 35 °C вміст паладію збільшується, а золота – зменшується, що пов’язано із дифузійним впливом. Подальше збільшення температури розчину на вміст обох металів в осаді практично не впливає, що, очевидно, пов’язано із стабілізацією дифузійного чинника. Аналіз SEM зображень осадів, отриманих у діапазоні температур 25...55 °C, свідчить, що Pd-Au формується у вигляді плівки. Зміна температури впливає на її якість, зокрема на рівномірність заповнення поверхні основи (рис. 2). За $t < 35$ °C формується нерівномірний плівковий осад, що пов’язано із швидкістю осадження. За 35 °C – осад суцільний, однорідний (рис. 2, б). Починаючи з 45 °C, утворені плівки вирізняються поруватістю, неоднорідністю, більшими розмірами “зерен”. Зважаючи на наведені аргументи, вважали за доцільне здійснювати електрохімічне осадження наноструктурованих

осадів Pd-Au за 35°C.

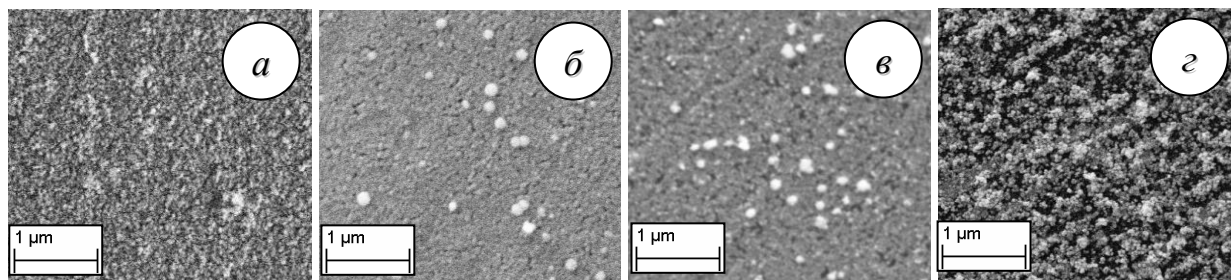


Рисунок 2 – SEM зображення осадів Pd-Au, одержаних з DMSO розчинів складу: 0.004M PdCl₂ + 0.004M H[AuCl₄] + 0.05M Bu₄NClO₄, за температур (°C): а) 25, б) 35, в) 45, г) 55, τ_{ім}:τ_н = 6:300 мс, E = -1.0 В

Оцінюючи морфологію наноструктурованого Pd-Au осаду, крім впливу температури, враховували концентрації компонентів у розчинах. Результати досліджень показали, що за концентрацій PdCl₂ та H[AuCl₄] у DMSO розчинах від 0.001 до 0.004M (за співвідношення [PdCl₂]:[H[AuCl₄]] = 1) формуються плівкові наноструктуровані осаді Pd-Au (рис. 3).

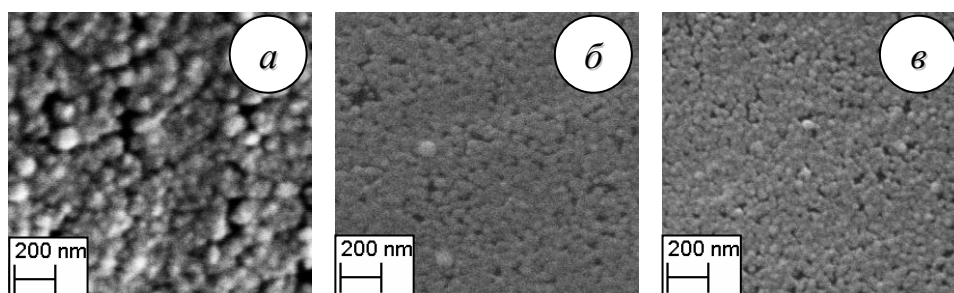


Рисунок 3 – SEM зображення осадів Pd-Au, одержаних з DMSO розчинів [PdCl₂]=[H[AuCl₄]] (M): а) 0.001, б) 0.002, в) 0.004, за присутності 0.05M Bu₄NClO₄, E = -0.5 В, τ_{ім}:τ_н = 6:300 мс, t = 35 °C

Однак за [PdCl₂]:[H[AuCl₄]] = 0.001M відбувається швидке збіднення подвійного електричного шару компонентами електроліту під час електролізу, що не забезпечує суцільності та гладкості плівкового покриття (рис. 3, а). Починаючи з концентрацій компонентів 0.004M, формуються порівняно рівномірні наноструктуровані плівкові осаді (рис. 3, в), з практично однаковим розміром (середнім) частинок Pd-Au (~70 нм). Зважаючи на це, а також на вищі густини струму, які зумовлені збагаченням приелектродного шару фронтом електроліту і більшою кількістю іонів, що відновлюються, вважали раціональною для електрохімічного одержання наноструктурованих Pd-Au рівнопропорційну концентрацію компонентів розчину 0.004M PdCl₂ + 0.004M H[AuCl₄].

Встановлено, що морфологія наноструктурованого осаду Pd-Au, а також вміст металів у ньому істотно залежать від значення катодного потенціалу. Відтак вплив останнього на морфологію осадів варто розглядати у комплексі із вмістом компонентів у них. Так, за низьких катодних потенціалів (E = -0.3 В), за домінування в осаді Pd-Au вмісту золота (88 ат.%), його морфологія (рис. 4, а) мало відрізняється від морфології наноструктурованого осаду Au. Формуються дискретні частинки Pd-Au з розмірами 50...260 нм.

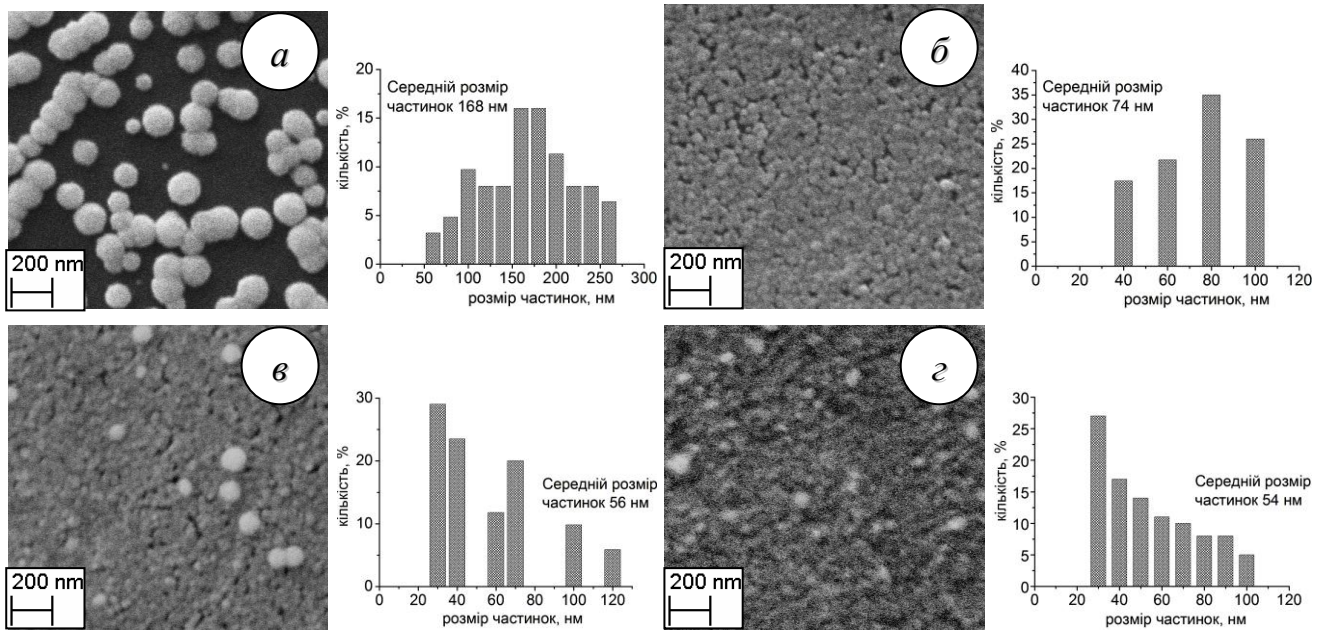


Рисунок 4 – SEM зображення осадів Pd-Au, одержаних з DMSO розчинів складу: 0.004M PdCl₂ + 0.004M H[AuCl₄] + 0.05M Bu₄NCIO₄, за $E_{кат}$. (В): а) -0.3, б) -0.5, в) -1.0, з) -1.2, $\tau_{им}:\tau_n = 6:300$ мс, $t = 35$ °C та гістограми розподілу частинок

Починаючи з -0.5 В формуються осадки у вигляді плівок (рис. 4, б–д). Це можна пояснити ефектом одночасної дії середовища апротонного розчинника та імпульсного режиму електролізу, що полягає у такому. Під час паузи О-донорні молекули розчинника (DMSO) адсорбуються на поверхні попередньо сформованих металевих частинок, утворюючи поверхневі комплекси за рахунок донорно-акцепторного зв'язування $(CH_3)_2SO \rightarrow \square Au$ та $(CH_3)_2(O)S \rightarrow \square Pd$ (координація DMSO з паладієм здійснюється через атом сульфуру). Отже, відбувається своєрідне блокування металеві поверхні. Оскільки на поверхні склографіту такі комплекси не утворюються, це полегшує зародкоутворення на підкладці. У такий спосіб створюються сприятливі умови для формування плівкового осаду. До $E = -1.2$ В спостерігається тенденція до зменшення середнього розміру частинок і збільшення кількості частинок з розміром до 100 нм (гістограми).

Спостерігається істотний вплив тривалості електроосадження, тобто кількості циклів імпульс-пауза на розміри частинок і морфологію осаду загалом. Показано, що протягом кожного періоду імпульс-паузи утворюються зародки та відбувається їх зростання і утворення наночастинок (рис. 5, б). До того ж можна припустити, що протягом перших циклів (1...10) формуванню наночастинок передують утворення так званих "кластерів" (рис. 5, а-в), які доволі рівномірно заповнюють поверхню GC основи уже з першого циклу (SEM зображення а). За подальших циклів (понад 10) спостерігається зростання густоти заповнення поверхні кластерами й тенденція до їхнього агломерування з формуванням наночастинок Pd-Au на поверхні склографіту. Так, наприклад, за 50 циклів (рис. 5, з) спостерігаємо дискретні сфероподібні частинки з розмірами 10...35 нм.

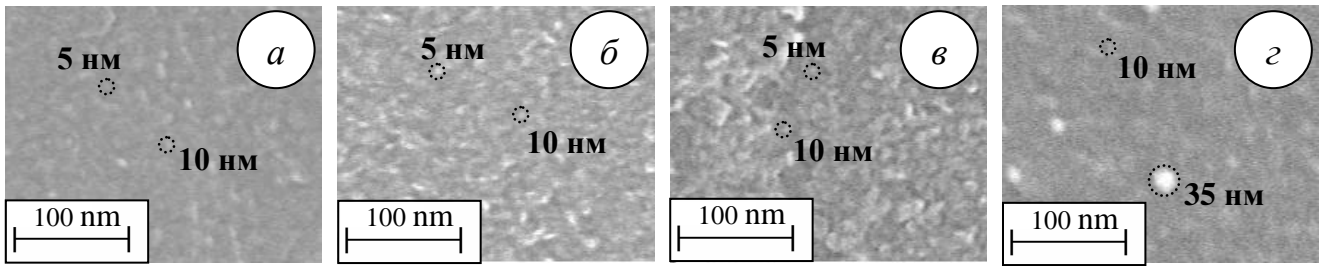


Рисунок 5 – SEM зображення осадів Pd-Au, одержаних з DMSO розчинів складу: 0.004M PdCl₂ + 0.004M H[AuCl₄] + 0.05M Bu₄NClO₄, після 1 (а), 5 (б), 10 (в) і 50 (г) циклів імпульсу за $E = -0.5$ В

Встановлено, що формування осаду на поверхні GC за 50 і більше циклів можна умовно розділити на три стадії: зародження та ріст дискретних частинок (рис. 5, г; 6, а); агломерація частинок (рис. 6, б, б); утворення плівки (рис. 6, в- г). Кожна з них, аж до повного заповнення поверхні основи частинками, супроводжується зростанням середнього розміру наночастинок та їх розкиду за розмірами. Так, за 50 циклів середній розмір частинок дорівнює 19 нм, за 123 – 48, за 1357 – 133.

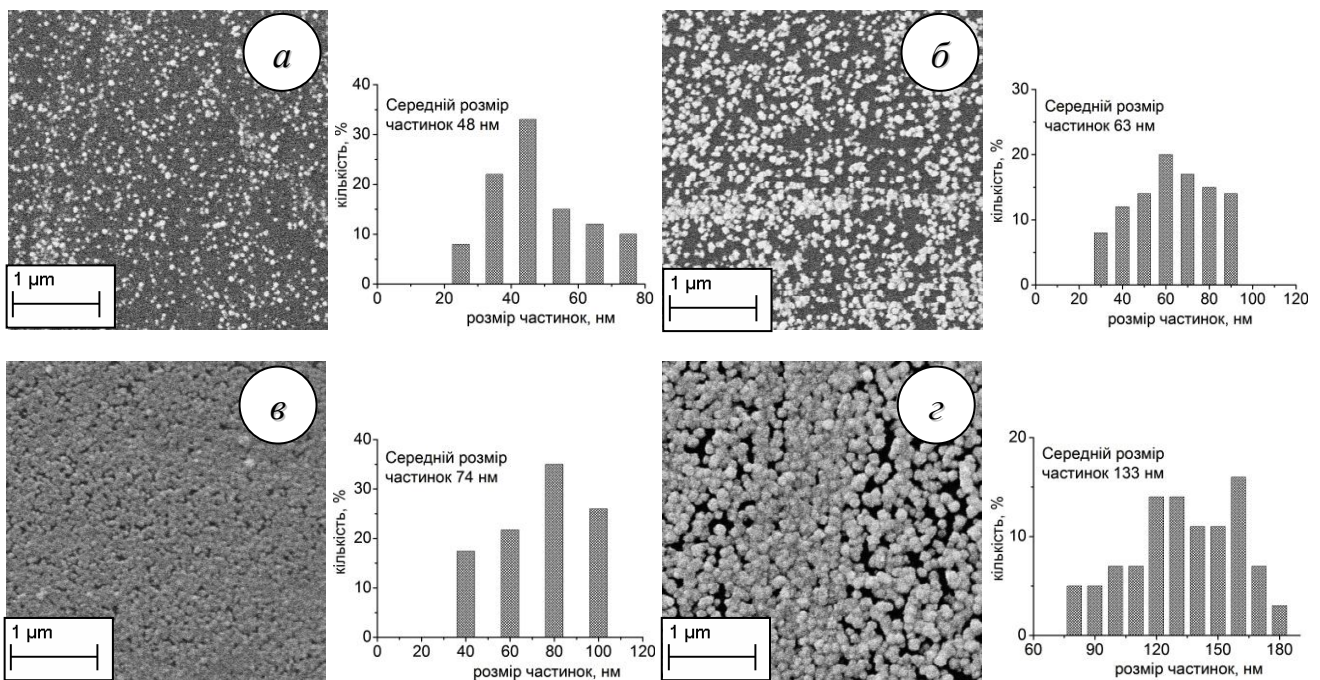


Рисунок 6 – SEM зображення осадів Pd-Au, одержаних з DMSO розчинів складу: 0.004M PdCl₂ + 0.004M H[AuCl₄] + 0.05M Bu₄NClO₄, за кількості циклів: а) 123, б) 320, в) 435, г) 1397, $\tau_{ім}: \tau_n = 6:300$ мс, $t = 35$ °С, $E = -0.5$ В та гістограми розподілу частинок за розмірами

У такому ж напрямку спостерігається тенденція до збільшення розкиду частинок за розмірами, за 50 циклів – 10...35, за 123 – 25...75, 1397 – 70...180 нм. Такі закономірності зумовлені перебігом двох процесів: зародкоутворенням (утворення кластерів, наночастинок) на поверхні основи та ростом останніх. Внаслідок того відбувається заповнення поверхні GC: від зародження “кластерів” (рис. 5, а) і дискретних нанорозмірних частинок (SEM зображення г) до формування наноструктурованих плівок (рис. 6, в-г). Це зумовлено одночасним

впливом середовища органічного апротонного розчинника та імпульсного режиму електролізу.

Досліджено вплив природи розчинника на закономірності електрохімічного співосадження паладію і золота на прикладі DMSO і DMF. Істотної відмінності у морфології Pd-Au осадів, отриманих з DMF розчинів (рис. 7), порівняно з DMSO, не виявлено. Однак формування плівок з DMF розчинів спостерігається у вужчому діапазоні катодних потенціалів порівняно з DMSO розчинами: за $E_{кат.} = -1.0 \dots -1.2$ В (рис. 7, в-г) і $E_{кат.} = -0.5 \dots -1.5$ В (рис. 6, б-г), відповідно.

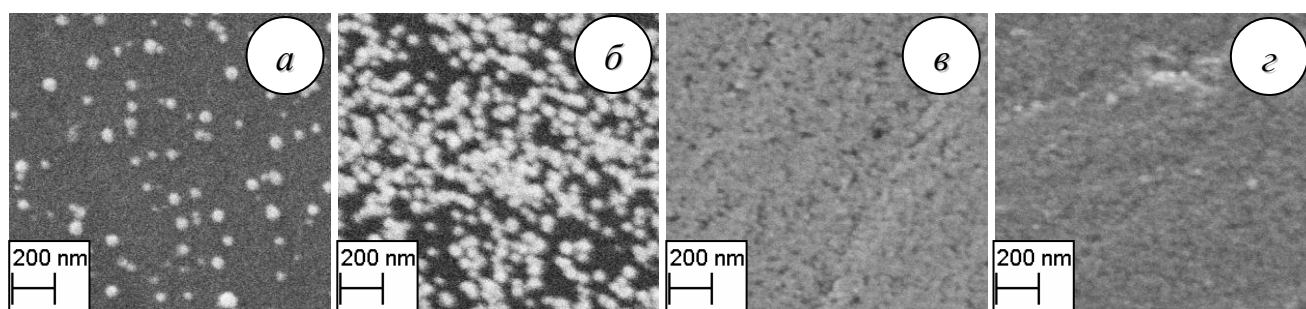


Рисунок 7 – SEM зображення осадів Pd-Au, одержаних з DMF розчинів складу $0.004M PdCl_2 + 0.004M H[AuCl_4] + 0.05M Bu_4NClO_4$, за потенціалів (В): а) -0.3, б) -0.5, в) -1.0, г) -1.2, д) -1.5, $\tau_{им}:\tau_n = 6:300$ мс, $t = 35$ °С

Порівняний вплив значення катодного потенціалу на вміст компонентів у наноструктурованих Pd-Au осадах, одержаних з DMF та DMSO розчинів. В осадах, які одержані з DMF розчинів у діапазоні потенціалів $-0.3 \dots -1.0$ В, вміст паладію є значно більшим. Так, за потенціалів -0.3, -0.5, -1.0 В вміст паладію у DMF розчинах становить, відповідно, 30, 36, 48 ат.%, в осадах, одержаних з DMSO розчинів, – 12, 27, 41 ат.%. Це можна пояснити слабкішими зв'язками $(CH_3)_2NC(H)O:\rightarrow\square Pd$ у $[PdCl_2L_2]$ порівняно з $(CH_3)_2(O)S:\rightarrow\square Pd$, що зумовлює легше відновлення паладію з DMF розчинів.

Визначено, що зважаючи на широкий діапазон потенціалів, за яких формуються суцільні плівкові осади та значно кращу розчинність $PdCl_2$ у DMSO, раціональним для електрохімічного одержання наноструктурованих Pd-Au осадів є диметилсульфоксидне середовище.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень, які скеровані на одержання наночастинок Pd-Au гальванічним заміщенням на магнії.

Оскільки донорно-акцепторний зв'язок паладію з молекулами DMF є слабкіший, ніж з DMSO, це може бути запорукою швидшого відновлення металу. Тому гальванічне заміщення здійснювали у DMF середовищах.

Енергодисперсійний аналіз одержаних осадів з DMF розчинів складу: $(0.01 \dots 0.004)M PdCl_2 + 0.004M H[AuCl_4]$ на магнієвій поверхні показав присутність Pd та Au. Відновлення цих металів магнієм відбувається практично без індукційного періоду, про що засвідчили результати аналізу атомно-адсорбційної спектроскопії. За співосадження паладію та золота на поверхні магнію спостерігається ріст сфероїдних наночастинок Pd-Au розмірами

100...400 нм. Останні агломеруються з формуванням 3D осаду (рис. 8). Таку морфологію можна пояснити високою швидкістю гальванічного заміщення.

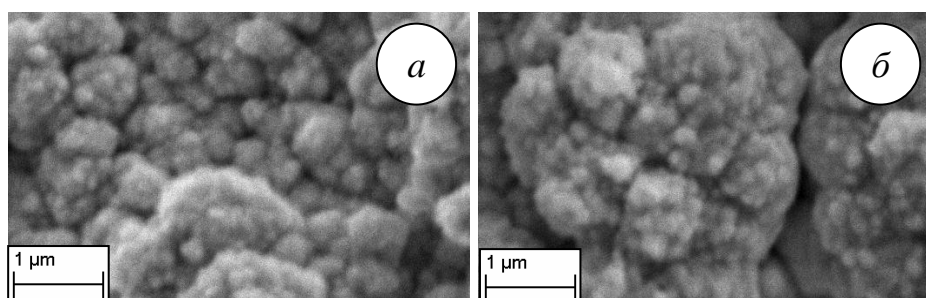


Рисунок 8 – SEM зображення осадів Pd-Au, сформованих на поверхні магнію з DMF розчинів складу: (а) 0.004М PdCl₂ + 0.004М H[AuCl₄] та (б) 0.01М PdCl₂ + 0.004М H[AuCl₄], за 60 °С, упродовж 8 хв

Вміст золота в осаді Pd-Au істотно переважає вміст паладію за однакових концентрацій іонів відповідних металів у розчині (табл. 2). Це свідчить про випереджувальне, як і за електрохімічного співосадження, відновлення золота. Головним параметром впливу на вміст компонентів у системі Pd-Au є концентрація їх сполук у розчині. До того ж зміна вмісту обох компонентів в осаді Pd-Au непропорційна зміні співвідношення концентрацій [PdCl₂]:[H[AuCl₄]] (табл. 2), що також пов'язано з активністю Au³⁺ у розчині.

Таблиця 2 – Вміст компонентів в осаді Pd-Au залежно від складу розчину й тривалості гальванічного заміщення у DMF за 60°C

Склад розчину	τ, хв	Вміст компонентів, ат.%	
		Pd	Au
0.004М PdCl ₂ + 0.004М H[AuCl ₄]	8	26	74
0.01М PdCl ₂ + 0.004М H[AuCl ₄]	8	45	55
	4	49	51

П'ятий розділ присвячено дослідженню каталітичної активності одержаних наноструктурованих Pd-Au/GC електродів у електрохімічному окисненні метанолу в лужних розчинах.

Характер циклічних вольтамперограм (рис. 9) свідчить, що окиснення метанолу на поверхні наноструктурованої плівки Pd-Au (за приведеної товщини 30 нм) є біфункціональним. Підтвердженням цього є наявність двох піків густини струмів окиснення. Перший пік відповідає окисненню за прямого сканування, другий – за зворотного, що вказує на ступеневе окиснення спирту. За $E = -0.11$ В, тобто в області I піка, каталітичну дію більшою мірою проявляє паладій, що підтверджується збігом максимуму густини струму (крива 3) з максимумом струму окиснення метанолу на поверхні нано-Pd (крива 2). В області II піка ($E = -0.25$ В) каталітичну дію переважно проявляє золото. За потенціалів I піка відбувається окиснення метанолу здебільшого з утворенням інтермедіатів. Другий пік густини анодного струму відповідає доокисненню проміжних сполук до кінцевого продукту CO₂.

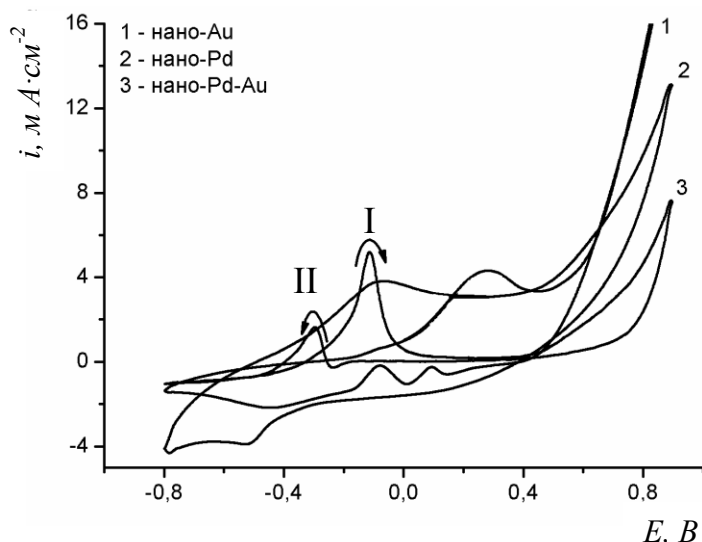


Рисунок 9 – ЦВА окиснення метанолу на поверхні наноструктурованих Pd, Au та Pd-Au у розчині складу: 0.5M NaOH + 2.0M CH₃OH, швидкість розгортки потенціалу 50мВ·с⁻¹

Оскільки співвідношення компонентів у наноструктурованих бінарних системах є одним із головних характеристик ефективності їхньої каталітичної дії, досліджено вплив вмісту Pd і Au в наноструктурованому Pd-Au/GC на його каталітичну активність у реакції електроокиснення метанолу в лужному розчині.

Встановлено, що значення потенціалів максимумів густин струмів електрохімічного окиснення метанолу за I та II піків практично не залежать від вмісту компонентів у бінарній системі (рис. 10). Це може свідчити про не значний вплив складу осаду Pd-Au на природу утворених продуктів окиснення за потенціалів інтенсивних електрохімічних процесів.

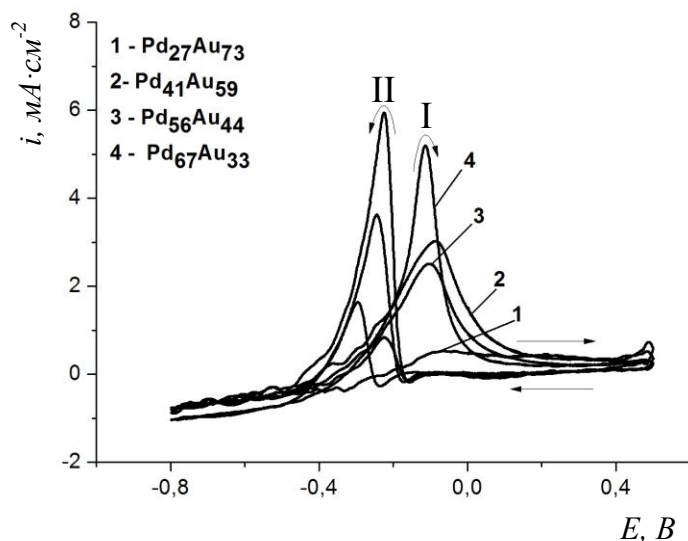


Рисунок 10 – ЦВА окиснення метанолу на поверхні наноструктурованого Pd-Au/GC електрода за різного вмісту компонентів. Розчин складу: 0.5M NaOH + 2.0M CH₃OH, швидкість розгортки потенціалу 50 мВ·с⁻¹

Щодо значення анодних струмів, то спостерігається тенденція до їх збільшення за потенціалу I-го піка та зменшення значення цієї величини за потенціалу II-го із підвищенням вмісту паладію. Так, за вмісту паладію 27, 41, 56, 67 ат.% густини струмів піків дорівнюють, відповідно, 0.53, 3.01, 2.54, 5.17mA·cm⁻² (I пік) та 0.81, 5.88, 3.78, 1.62 mA·cm⁻² (II пік). Отже, збільшення вмісту паладію пришвидшує повне окиснення метанолу, в такий спосіб сприяючи зменшенню вмісту проміжних сполук (інтермедіатів).

Визначено закономірності впливу концентрації метанолу (0.5...2.0M) на каталітичну активність наноструктурованого Pd-Au/GC. За збільшення концентрації метанолу від 0.5 до 2.0M у 0.5M розчині NaOH спостерігається незначний зсув потенціалів максимумів густин струмів обох піків у додатний бік ($\Delta E = 0.01V$ за $\Delta C_{CH_3OH} = 0.5M$) (рис. 11), що пояснюється адсорбційним чинником молекул метанолу. Водночас за збільшення вмісту спирту зростає густина анодних струмів. Однак таке підвищення не пропорційне в широкому діапазоні концентра-

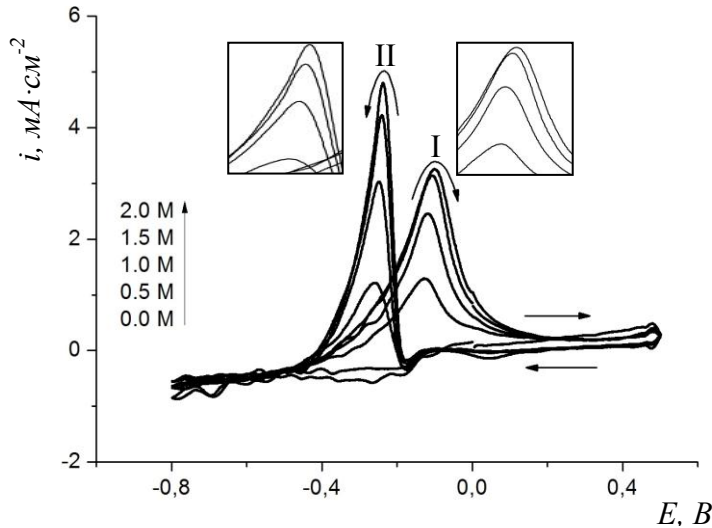


Рисунок 11 – ЦВА окиснення метанолу на поверхні наноструктурованого Pd-Au/GC, за співвідношення компонентів 56:44 ат.%. Розчин 0.5M NaOH, з концентраціями CH_3OH 0.5...2.0M, швидкість розгортки потенціалу $50 mV \cdot s^{-1}$

цій метанолу. Так, за збільшення вмісту останнього від 0.5 до 1.0M максимум густини струму окиснення зростає практично вдвічі (I та II піки). За подальшого збільшення концентрації метанолу від 1.0 до 2.0M приріст $i_{анод.}$ знижується, а за збільшення до 3.0M зростання швидкості окиснення спирту практично не спостерігається, що можна пояснити своєрідним “насиченням” поверхні наноструктурованого Pd-Au/GC електрода адсорбованими молекулами метанолу.

Встановлено, що каталітична активність наноструктурованого плівкового Pd-Au/GC каталізатора є в 1.5 рази більша порівняно з активністю нано-Pd та нано-Au каталізаторів, а порівняно з активністю Pd-Au каталізатора, одержаного з водних розчинів, – у 2 рази. Це свідчить про високу ефективність наноструктурованого Pd-Au/GC, одержаного за імпульсного електролізу в середовищі диметилсульфоксиду.

У додатках наведено акт випробування розроблених наноструктурованих Pd-Au/GC електродів на ТОВ “Автономні джерела струму” (м. Великі Мости); акт використання наукових результатів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача – удосконалення технології електрохімічного осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au як ефективних каталізаторів для реакції електрохімічного окиснення метанолу в лужному розчині.

1. Обґрунтовано доцільність осадження наночастинок Pd-Au на поверхні склографіту за імпульсного режиму електролізу із середовищ органічних апротонних розчинників.

2. Експериментально встановлено раціональні умови (склад електроліту, тривалість імпульсу та паузи, температура) електрохімічного осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au. За імпульсного режиму електролізу, за $E = -0.3 \dots -1.5$ В з DMSO розчинів $(0.001 \text{M} \dots 0.004) \text{M PdCl}_2 + (0.001 \dots 0.004) \text{M H[AuCl}_4] + 0.05 \text{M Bu}_4\text{NClO}_4$, $\tau_{\text{им.}} : \tau_{\text{п.}} = 6:300$ мс, температури 35°C паладій та золото співосаджуються з утворенням наноструктурованої системи Pd-Au.

3. Визначено вплив значень катодних потенціалів на швидкість електролізу, склад наносистеми Pd-Au, її морфологію та розміри частинок. Встановлено, що за підвищення значення катодного потенціалу спостерігається тенденція до зменшення розмірів частинок наноосаду Pd-Au (50...260 нм за -0.3 В, 30...100 нм за -1.2 В) та збільшення густоти заповнення ними поверхні основи.

4. Головними параметрами впливу на склад наноосаду Pd-Au є значення катодних потенціалів і концентрація PdCl₂ та H[AuCl₄] у розчинах. Вміст паладію в осаді збільшується практично лінійно з підвищенням значення $E_{\text{кат.}}$.

5. Досліджено вплив тривалості електроосадження (кількості циклів) на морфологію осаду та розміри наночастинок. Встановлено, що кількість наночастинок Pd-Au збільшується з кожним циклом імпульс-пауза, що, вірогідно, зумовлено одночасним утворенням на поверхні підкладки кластерів та їх агломерацією у дискретні наночастинок. Кількістю циклів можна задавати тип осаду: від дискретних частинок до наноплівки.

6. Встановлена можливість формування наноструктурованої системи Pd-Au гальванічним заміщенням на магнії в середовищі диметилформамід. Показано, що співосадження паладію та золота на поверхню магнію гальванічним заміщенням з DMF розчинів відбувається з 3D формуванням Pd-Au осаду із сфероїдних мікрота наночастинок.

7. Досліджено каталітичні властивості одержаних наноструктурованих осадів Pd-Au в анодному окисненні метанолу. Електроокиснення метанолу на поверхні наноструктурованого Pd-Au відбувається з почерговою каталітичною дією паладію та золота. Більший вміст паладію пришвидшує пряме окиснення метанолу і сприяє зменшенню вмісту проміжних сполук (інтермедіатів). Встановлено, що найефективнішими є нано-Pd-Au/GC із вмістом паладію 50...70 ат.%. Каталітична активність наноструктурованого Pd-Au/GC каталізатора є в 1.5 рази більша порівняно з активністю нано-Pd та нано-Au каталізаторів, а порівняно з активністю Pd-Au каталізатора, одержаного з водних розчинів, – у 2 рази, що вказує на високу ефективність наноструктурованого Pd-Au/GC, одержаного за імпульсного електролізу в середовищі диметилсульфоксиду.

8. Проведено дослідно-промислові випробування на ТОВ “Автономні джерела струму”, які підтвердили ефективність наноструктурованих Pd-Au/GC електродів. Результати роботи впроваджені в навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” при викладанні дисциплін за спеціальністю 05.17.03 – “Технічна електрохімія”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Добровецька О. Електрохімічна поведінка золота та паладію у диметилформамідних розчинах хлоридів та йодидів / О. Кунтий, І. Салдан, О. Добровецька, Л. Сусь, І. Мерцало // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ. – 2012. – Спецвипуск № 9. – Т 2. – С. 511–515.

Здобувачем здійснено експериментальні дослідження розчинення паладію та золота.

2. Добровецька О. Анодна поведінка паладію у розчинах хлоридів та перхлоратів у DMSO, DMF, AN / О. Добровецька, І. Мерцало // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ. – 2012. – Спецвипуск № 10. – Т1. – С. 54–58.

Здобувач здійснювала вольтамперометричні дослідження в потенціодинамічних умовах розчинення паладію у середовищах органічних апротонних розчинників, визначила кінетичні параметри розчинення паладію та їх залежність від природи розчинника, фону та температури розчинів.

3. Добровецька О. Я. Осадження біметалевих наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму електролізу у DMSO розчинах / О. Я. Добровецька // Вісник НУ “ЛП”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: НУ “ЛП”. – 2014. – № 787. – С. 71–74.

Здобувач здійснювала дослідження електрохімічного одержання наночастинок Pd-Au у диметилсульфоксидних розчинах PdCl₂ та H[AuCl₄]. Вивчила залежність швидкості осадження Pd-Au відзначення катодного потенціалу.

4. Dobrovetska O. Palladium deposition on magnesium in PdCl₂ solutions in DMF / О. Kuntiyi, О. Dobrovetska, S. Korniy, G. Zozulya, G. Mykhalyna // Chemistry&Chemical Technology. – Lviv. – 2014. – V.8. – P. 193–196.

Здобувач проаналізувала наукові літературні дані, виконала експериментальні дослідження формування осадів паладію контактним осадженням на поверхню магнію.

5. Dobrovetska O. Nanostructured gold–palladium electrodeposited in dimethyl sulfoxide solutions / О. Dobrovetska, О. Kuntiyi, I. Saldan, S. Korniy, Ye. Okhremchuk, О. Reshetnyak // Materials Letters. – Netherlands. – 2015. – V. 158. – P. 317–321.

Здобувач виконала експериментальні дослідження формування Pd-Au.

6. Добровецька О. Я. Гальванічне осадження золота та паладію на магній методом заміщення / О. Я. Добровецька, О. І. Кунтий, Г. І. Зозуля, І. В. Салдан, О. В. Решетняк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ. – 2015. – № 3. – С. 112–116.

Здобувач проаналізувала наукові дані, виконала експериментальні дослідження формування осадів золота та паладію контактним осадженням на поверхню магнію.

7. Dobrovetska O. Nucleation and growth of Au and Au–Pd nanoparticles at the beginning of electrochemical deposition / E. Fratini, A. Girella, I. Saldan, Ch. Milanese, О. Dobrovetska, L. Sus, Ye. Okhremchuk, О. Kuntiyi, О. Reshetnyak // Materials Letters. – Netherlands. – 2015. – V. 161. – P. 263–266.

Здобувач досліджувала електрохімічне одержання наночастинок Pd-Au у диметилсульфоксидних розчинах PdCl₂ та H[AuCl₄].

8. Добровецька О. Я. Пат. 82595 Україна, МПК В82В 1/00 Спосіб одержання біметалевого порошку на основі магнію / О. І. Кунтий, О. Я. Добровецька, Л. В. Сусь, Г. І. Зозуля, Г. М. Михалина; заявник і патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – № 201303384; заявл. 19.03.2013; опубл. 12.08.2013, Бюл. № 15.

Здобувач виконала експериментальні дослідження одержання біметалевого порошку на основі магнію та аналіз результатів.

9. Добровецька О. Я. Пат. 106709 Україна, МПК В82У 40/00 Спосіб одержання біметалевих наночастинок паладій–золото / О. І. Кунтий, О. Я. Добровецька; заявник і патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – № а201312538; заявл. 25.10.2013; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18.

Здобувач виконала експериментальні дослідження одержання наночастинок паладій-золото імпульсним режимом електролізу та досліджено вплив режиму електролізу на формування Pd-Au.

10. Добровецька О. Я. Пат. 110592 Україна, МПК В82У 40/00 Спосіб одержання поліметалевого композита на основі магнію / О. Я. Добровецька, І. В. Салдан, О. І. Кунтий, Г. І. Зозуля, О. В. Решетняк, Г. В. Грищук; заявник і патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – № а201502127; заявл. 10.03.2015; опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1.

Здобувач виконала експериментальні дослідження одержання поліметалевого композита на основі магнію.

11. Добровецька О. Анодне розчинення паладію у розчинах LiCl в DMF DMSO / О. Добровецька // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей учасників, 4–6 квітня 2012р. – Київ: КПІ, 2012. – С. 135.

Здобувач виконала експериментальні дослідження розчинення паладію та золота.

12. Dobrovetska O. Electrochemical deposition of nanoparticles of noble metals fixed on substrate / O. Kuntiyi, L. Sus, O. Dobrovetska, E. Okhremchuk, I.Saldan // Materials of International meeting Clusters and nanostructured materials (CNM-3), 14–17 October 2012. – Uzhhorod, 2012. – P. 36.

Здобувач проаналізувала наукові джерела одержання наночастинок благородних металів.

13. Добровецька О. Я. Цементация паладію магнієм у диметилформамідних розчинах PdCl₂ / О. Я. Добровецька, Л. В. Сусь, О. Є. Яворський // Хімія та сучасні технології: I том збірника тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 24–26 квітня 2013р. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – Т.1. – С. 242.

Здобувач виконала експериментальні дослідження одержання паладію цементациєю на поверхні магнію.

14. Добровецька О. Осадження паладію імпульсним електролізом у DMF / О. Добровецька, О. Кунтий. // Львівські хімічні читання – 2013: збірник наукових праць XIV Наукової конференції, 26–29 травня 2013 р. – Львів: НУ ім. І. Франка, 2013. – С. НС9.

Здобувач виконала експериментальні дослідження осадження паладію імпульсним електролізом, опрацювала одержані результати.

15. Dobrovetska O.Ya. Pulse electrodeposition of palladium in PdCl₂-DMF solutions / O.Ya. Dobrovetska // Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2013): book of abstracts the international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and international research and practice conference, 25 August – 1 September 2013. – Bukovel, 2013. – P. 46.

Здобувач виконала експериментальні дослідження одержання наночастинок паладію.

16. Добровецька О. Я. Співосадження біметалевих наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму електролізу / О. Я. Добровецька // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей учасників, 9–11 квітня 2014 р. – КПІ, 2014. – С. 91.

Здобувач виконала експериментальні дослідження співосадження біметалевих наночастинок Pd-Au.

17. Dobrovetska O. Ya. Electrodeposition of Pd-Au nanoparticles in DMSO solution / O. Ya. Dobrovetska, O. I. Kuntiyi // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015): Abstract book of participants of International research and practice conference, 23–30 August 2014. – Lviv, 2014. – P. 344.

Здобувач виконала експериментальні дослідження електрохімічного осадження наночастинок Pd-Au.

18. Добровецька О. Я. Осадження золота на магній у диметилформамідних розчинах / О. Я. Добровецька, О. І. Кунтий, Г. І. Зозуля, О. В. Паламарчук // Актуальні задачі сучасних технологій: збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів, 19–21 листопада 2014 р. – Тернопіль, 2014. – С. 12.

Здобувач виконала експериментальні дослідження осадження золота на поверхню магнію.

19. Добровецька О. Електрохімічне формування бінарних наноструктурних систем Pd-Au та Pd-Ni / О. Добровецька, І. Левчук, І. Салдан, О. Решетняк, О. Кунтий // Львівські хімічні читання – 2015: збірник наукових праць XV Наукової конференції, 24–27 травня 2015 р. – Львів: НУ ім. І. Франка, 2015. – С. 195 Ф.48.

Здобувач виконала експериментальні дослідження відновлення паладію та золота.

20. Dobrovetska O. Electrodeposition of Pd-Au nanoparticles in DMSO solution / O. Kuntiyi, E. Fratini, A. Girella, I. Saldan, C. Milanese, O. Dobrovetska, Sus L., Okhremchuk Ye., Reshetnyak O. // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015): Abstract book of participants of International research and practice conference, 26–29 August 2015 – Lviv: Eurosvit, 2015. – P. 112.

Здобувач синтезувала наночастинки Pd-Au з DMSO розчинів.

21. Добровецька О. Я. Одержання наноструктурних систем Au-Pd імпульсним електролізом // О. Я. Добровецька, О. І. Кунтий, І. В. Салдан, О. В. Решетняк, С. А. Корній, І. П. Мерцало // Сучасні проблеми електрохімії:

освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць VII Українського з'їзду з електрохімії, 21–25 вересня 2015. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 183-184.

Здобувач виконала експериментальні дослідження відновлення паладію та золота.

22. Добровецька О. Електроокиснення метанолу в лужних розчинах на поверхні наноструктурованого Pd-Au / О. Добровецька, Ю. Семенюк, І. Салдан, О. Решетняк, О. Кунтий // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2): матеріали II Міжнародної наукової конференції, 5–7 листопада 2015 року. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 28.

Здобувач виконала експериментальні дослідження каталітичних властивостей наноструктурованого Pd-Au/GC.

АНОТАЦІЇ

Добровецька О. Я. Електрохімічне осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au у середовищі органічних апротонних розчинниках. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2016.

У дисертації наведено результати досліджень, які спрямовані на розроблення теоретичних основ та технологічних засад одержання каталітично активних наночастинок Pd-Au на склографітовій основі за імпульсного режиму електролізу в середовищі органічних апротонних розчинників.

Встановлено вплив умов електролізу в середовищі апротонних розчинників на вміст компонентів та морфологію наноструктурованого осаду, геометрію і розмір частинок Pd-Au. Показана ефективність імпульсного струму під час формування наноструктурованого Pd-Au.

Показана можливість одержання Pd-Au гальванічним заміщенням. З'ясовано залежність геометрії та розміру частинок Pd-Au, вмісту компонентів і морфології Pd-Au осаду, одержаного гальванічним заміщенням на поверхню магнію, від складу DMF розчину та температури.

Досліджено каталітичну активність наноструктурованих Pd-Au/GC електродів, одержаних електрохімічним методом за імпульсного режиму електролізу в DMSO розчинах, у реакції анодного окиснення метанолу. Визначена залежність каталітичної активності Pd-Au/GC від вмісту компонентів у Pd-Au осаді та концентрації метанолу в розчині. Показана висока ефективність наноструктурованого Pd-Au/GC каталізатора і можливість його використання в прямих метанольних паливних елементах.

Ключові слова: електродні матеріали, Pd-Au, наночастинок, імпульсний струм, співосадження, органічні апротонні розчинники, гальванічне заміщення, каталіз, електрохімічне окиснення метанолу.

Добровецкая О. Я. Электрохимическое осаждение каталитически активных наночастиц Pd-Au в среде органических апротонных растворителей. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена разработке теоретических и технологических основ получения каталитически активных наночастиц Pd-Au на стеклографитовой подложке импульсным электролизом в органических апротонных растворителях.

Исследованы закономерности электрохимического получения наноструктурированного Pd-Au с электролитов: PdCl₂-H[AuCl₄]-DMSO, PdCl₂-H[AuCl₄]-DMF. Изучено влияние условий импульсного электролиза в среде апротонных растворителей на содержание компонентов и морфологию наноструктурированного осадка, геометрию и размер частиц Pd-Au. Показано, что в электролите PdCl₂-H[AuCl₄]-DMSO импульсным электролизом осаждаются наносуктурные пленки Pd-Au, состав которых задается концентрацией ионов осаждаемых металлов и значением потенциала.

Установлено, что в диапазоне катодных потенциалов -0.3...-1.5 В, концентраций компонентов (0.001...0.004)М PdCl₂ + (0.001...0.004)М H[AuCl₄] + 0.05М Вu₄NCIO₄ при длительности импульса 6 и паузы 300 мс и температур 25...55 °С палладий и золото соосаждаются с образованием наноструктурированной системы Pd-Au. Установлено, что морфология осадка Pd-Au, размеры частиц и состав зависят от концентрации ионов восстанавливаемых металлов, катодных потенциалов и продолжительности электроосаждения. С повышением значения Екат. содержание палладия в осадке Pd-Au растет практически линейно. Зависимость содержания металлов в системе Pd-Au от концентрации PdCl₂ и H[AuCl₄] в растворе непропорциональна. Показано, что размер частиц уменьшается с повышением значения катодного потенциала. Так, по -0.3 В размер частиц находится в диапазоне 50...260 нм (средний размер 168 нм), -0.5 В – 40...100 нм (74 нм), -1.0 В – 30...120 нм (56 нм), 1.2 В – 30...100 нм (54 нм), -1.5 В – 50...140 нм (70 нм). Продолжительность электроосаждения (количество циклов импульс-пауза) существенно влияет на морфологию осадка и размеры частиц. В течение первых циклов 1-10 формированию наночастиц предшествует образование так называемых “кластеров”. При 50...320 циклов образуются дискретные сфероидные частицы с размерами 10...35 и 25...90 нм, соответственно. При дальнейшем увеличении количества циклов от 435 до 1357 частиц агломерируются с образованием пленки, притом средний размер частиц растет от 74 до 133 нм, соответственно.

Изучены электрохимические аспекты осаждения системы Pd-Au на поверхности магния методом гальванического замещения. Исследована зависимость геометрии и размера частиц Pd-Au, морфологии осадка, полученного гальваническим замещением, от состава DMF раствора и температуры. Во время восстановления палладия и золота на поверхности магния наблюдается 3D рост осадка из сфероидных наночастиц (100...400 нм) с последующим формированием

агломератов микронных размеров. Показана практическая возможность использования магния для получения наноструктурированных осадков Pd-Au гальваническим замещением.

Исследована каталитическая активность наноструктурированных Pd-Au/GC электродов, полученных импульсным электролизом в DMSO растворах, при анодном окислении метанола. Определена зависимость каталитической активности Pd-Au/GC от содержания компонентов в Pd-Au осадках и концентрации метанола в растворе. Показана высокая эффективность наноструктурированного Pd-Au/GC катализатора и возможность его использования в прямых метанольных топливных элементах.

Ключевые слова: электродные материалы, Pd-Au, наночастицы, импульсный ток, соосаждение, органические апротонные растворители, гальваническое замещение, катализ, электрохимическое окисление метанола.

Dobrovetska O. Ya. Electrochemical deposition of catalytically active nanoparticles of Pd-Au in environments of organic aprotic solvents. As manuscript.

Dissertation for the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2016.

In the dissertation the results of research aimed at developing the theoretical foundations and technological foundations of obtaining catalytically active nanoparticles Pd-Au on glassy carbon basis by pulsed electrolysis in the environment of aprotic organic solvents are presented.

The influence of electrolysis conditions in the environment of aprotic solvents on the content of components and morphology of nanostructured sediment, size of the particles and geometry of the Pd-Au was established. The efficiency of current pulse during the formation of nanostructured Pd-Au was shown.

The possibility of obtaining Pd-Au by galvanic replacement was shown. The dependence of geometry and size of the particles of Pd-Au, content components and morphology of Pd-Au deposit obtained by galvanic replacement in the magnesium surface from the composition of the DMF solution and temperature was found out.

The catalytic activity of nanostructured Pd-Au/GC electrode obtained by electrochemical method in pulse mode of electrolysis in DMSO solutions, the reaction of anodic oxidation of methanol was researched. The dependence of the catalytic activity of Pd-Au/GC content from the components in the Pd-Au deposit and the concentration of methanol in the solution was defined. The high efficiency of nanostructured Pd-Au/GC catalyst and the possibility of its use in direct methanol fuel cells was shown.

Key words: electrode materials, Pd-Au, nanoparticles, pulse current, codeposition, organic aprotic solvents, galvanic replacement, catalysis, electrochemical oxidation of methanol.

