

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Цуркан Анна Вікторівна

УДК 544.6:621.357

ДИСЕРТАЦІЯ

**«Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів
Fe/TiO₂»**

Спеціальність 02.00.05 – Електрохімія

Галузь знань 102 – Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. В. Цуркан

Науковий керівник: Данилов Фелікс Йосипович, д. х. н., професор

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Цуркан А. В. Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 «Електрохімія» (102 – Хімія). – ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, 2018.

На сьогоднішній день пошук нових ефективних і доступних фото- та електрокаталізаторів є актуальною науковою проблемою. Запропоновано багато матеріалів, які можуть бути застосовані як ефективні і довговічні електрокаталізатори (Pt, Ru тощо), але їх надзвичайно висока вартість і обмежене природнє розповсюдження перешкоджають їх широкому впровадженню.

Розробка нових технологій, спрямованих на очищення стічних вод, що містять токсичні органічні забруднюючі речовини, є дуже важливою задачею. Серед різноманітних забруднювачів, що потрапляють у навколишнє середовище, окреме місце займають органічні барвники, які містяться у стічних водах текстильних виробництв і є надзвичайно небезпечними для різних екосистем та здоров'я людей. Найбільш розповсюджені способи видалення органічних барвників зі стічних вод базуються на адсорбції, біодеградації, процесах коагуляції/флокуляції, електрокоагуляції, електрохімічного відновлення та окиснення та ін. Огляд літератури за цією тематикою дає можливість зробити висновок, що саме метод окиснення органічних забруднювачів є перспективним і ефективним. Існує багато способів генерації сильного окиснювача (наприклад гідроксильних радикалів OH[•]), який забезпечує нейтралізацію органічних барвників. Одним з таких методів є гетерогенний фотокаталіз, в основі якого лежить зміна швидкостей хімічних реакцій під дією каталізаторів, що активуються при опроміненні квантом світла, при цьому фотокаталізатор та реагуючі речовини знаходяться

в різних фазах та відділені межею поділу фаз. Останнім часом багато уваги приділено фотокаталітичним властивостям TiO_2 , через його активність у хімічних процесах окиснювального типу, хімічну стабільність та нетоксичність.

Реакції електровиділення водню (РЕВ) та кисню (РЕК) традиційно привертають до себе значну увагу з огляду на їх важливість як у розвитку теорії електрохімічної кінетики, так і практичного застосування у електрохімії та водневій енергетиці. Електрохімічний синтез водню розглядається як один з найперспективніших варіантів розв'язання проблеми забезпечення людства відновлюваними, екологічно безпечними джерелами енергії. Основною проблемою є розробка нових електрокаталітичних матеріалів зі зниженою перенапругою РЕВ та РЕК; ці матеріали мають також задовольняти низці економічних та технологічних вимог. Саме тому, такі відносно дешеві і доступні метали як Fe, Ni та Co, а також їх сплави і композити викликають інтерес з огляду на можливість використання їх у якості електрокаталізаторів.

Існують різні доступні методи виготовлення фото- та електрокаталізаторів, електрохімічний синтез є одним з перспективних способів виготовлення композиційних матеріалів. При електроосажденні композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) вдається гнучко і цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні властивості отримуваних гальваноосадів, що можуть успішно конкурувати з композиційними покриттями, отриманими іншими методами (порошкова металургія, металізація поверхні напиленням, магнетронне розпилення тощо).

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей електрохімічного синтезу композиційних наноструктурованих покриттів Fe/TiO_2 з фото- та електрокаталітичними властивостями.

Показана можливість електроосаження композиційного покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa) з вмістом дисперсної фази у покритті до 5-6 мас.%. Для електрохімічного синтезу використовували метансульфонатний електроліт

(1,25 М $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, рН 1,3, температура 298 К, густина струму 5-20 А/дм²). Діоксид титану вводили до складу електроліту у концентрації 1-10 г/дм³ у формі нанопорошку TiO_2 (P25 Degussa), що є сумішшю кристалічних модифікацій рутилу і анатазу (із масовим співвідношенням 20:80, відповідно).

Було виявлено, що вміст дисперсної фази в композиційному осаді зростає при підвищенні концентрації частинок TiO_2 в електроліті і при зниженні густини струму.

Встановлено що кінетика осадження дисперсної фази у металічну матрицю описується вдосконаленою моделлю Гуглієльмі (Guglielmi). Ця модель враховує процеси адсорбції–десорбції частинок на поверхні шляхом застосування рівняння, подібного до ізотерми адсорбції Ленгмюра. Передбачається, що адсорбція протікає в дві стадії. На першій стадії, так званій "слабкій" адсорбції, часточки дисперсної фази наближаються до електродної поверхні і закріплюються на ній. "Слабка" адсорбція має фізичну природу; частинки, які закріпилися на електродній поверхні, в значній мірі залишаються вкритими адсорбційно-сольватними оболонками. На другій стадії частинки дисперсної фази практично повністю втрачають ці оболонки і міцно закріплюються на поверхні заростаючого металу. Ця стадія називається "сильною" адсорбцією. Саме ці, "сильно" адсорбовані часточки на поверхні металу і включаються у структуру КЕП.

Виявлено, що включення частинок TiO_2 до металічної матриці приводить до підвищення мікротвердості покриттів за рахунок механізму дисперсійного зміцнення. При дисперсійному зміцненні рівномірно розподілені часточки дисперсної фази запобігають руху дислокацій у металевій матриці що і сприяє підвищенню мікротвердості матеріалу.

Як добре відомо, TiO_2 володіє високою фотокаталітичною активністю, зокрема, титан(IV) діоксид є дуже ефективним у реакціях фотокаталітичного розкладання органічних барвників у стічних водах. Показано, що синтезовані КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) проявляють фотокаталітичну активність по

відношенню до реакції деколоризації барвника метилового оранжевого (МО) у водному розчині під дією ультрафіолетового опромінення. Без впливу УФ-випромінювання МО не піддається довільному розкладанню. Деколоризація барвника під дією ультрафіолетового випромінювання (~180-275 нм) значно прискорюється в присутності каталізатора Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Кінетика реакції деколоризації МО відповідає псевдопершому порядку реакції. Розраховані константи швидкості склали 0,0054 та 0,0135 хв⁻¹ для фотокаталітичного розкладання без каталізатора та у присутності каталізатора Fe/TiO₂ (P25 Degussa), відповідно.

Показано, що композиційні покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) проявляють помітну електрокаталітичну активність по відношенню до реакції виділення водню і кисню у розчині 1 М NaOH при 298 К. Збільшення вмісту TiO₂ в залізній матриці приводить до підвищення електрокаталітичної активності покриттів. Для отримання більш вичерпних даних про кінетику РЕВ, використовували метод спектроскопії електродного імпедансу (CEI). Дані CEI були отримані при стаціонарному потенціалі та при різних значеннях катодної перенапруги (-100, -200, і -300 мВ) для "чистого" Fe покриття та для КЕП Fe/TiO₂. Узагальнюючи результати вольтамперометричних досліджень і CEI, зроблено висновок про те, що поява активних центрів на поверхні покриттів з поліпшеними каталітичними властивостями є основним фактором, що впливає на активність композиційного електрода Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Збільшення вмісту TiO₂ у КЕП зі зростанням концентрації активних центрів приводить до підсилення електрокаталітичного ефекту.

Результати хроноамперометричних досліджень підтвердили стабільність електрокаталітичної дії КЕП Fe/TiO₂ стосовно РЕВ та РЕК, що робить їх перспективними для застосування у лужних електролізерах для виробництва водню і кисню.

Залізна матриця є дешевим та доступним носієм для частинок дисперсної фази TiO₂, однак вона не стійка до корозійного руйнування у водному середовищі. З метою підвищення корозійної стійкості на поверхню

КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) було запропоновано електрохімічно наносити плівку CeO₂ з розчину метансульфонату церію(III). Корозійну стійкість покриттів Fe/TiO₂ після їх модифікації плівкою CeO₂ (Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂) оцінювали за допомогою вольтамперометрії та СЕІ. Показано, що модифікація поверхні Fe/TiO₂ плівкою CeO₂ приводить до значного підвищення їх стійкості до корозії. Це створює сприятливі умови для практичного застосування таких фотокаталізаторів у реакціях розкладання органічних забруднювачів у водних середовищах з рН близькими до нейтральних значень. Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂, модифікованих плівкою CeO₂, оцінювали відносно реакції розкладання барвників МО та метиленового синього (МС) у воді під дією УФ опромінення. Показано, що модифікація поверхні композиту CeO₂ не впливає на фотокаталітичну активність при деколоризації МО та МС. Константи швидкості фотокаталітичного розкладання МО та МС у розчинах з рН, що близьке до нейтрального значення, становили 0,0018 та 0,0056 хв⁻¹, відповідно.

Як вже зазначалося, порошок TiO₂ (P25 Degussa) має високорозвинену поверхню та високу продуктивність у фото- та електродокаталітичних процесах. Проте, у складі суспензійного електроліту, порошок TiO₂ (P25 Degussa) схильний до агрегації під час зберігання та транспортування, при цьому тенденція до коагуляції посилюється у розчинах з відносно високою іонною силою. В результаті електроліт містить часточки із середнім розміром ~1 мкм, при початковому розмірі 25-30 нм. Однак, існує інший спосіб приготування колоїдного електроліту для осадження КЕП, який полягає у синтезі гідрозолу TiO₂ шляхом гідролізу алкоксидів титану, з подальшим додаванням цього золу до електроліту для осадження покриттів.

Показана можливість синтезу золу титан(IV) діоксиду, який було отримано у результаті реакції гідролізу тетрабутоксититану (ТБТ) у кислому середовищі. Синтезований золь (TiO₂ (Sol)) у концентрації 1-10 г/дм³ вводили

до складу метансульфонатного електроліту залізнення ($1,0 \text{ M Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, pH 1,3, температура 298 K, густина струму $5\text{-}20 \text{ A/дм}^2$).

За допомогою методу динамічного розсіювання світла (dynamic lights scattering, DLS) було визначено, що в електроліті залізнення, в який додавався синтезований золь TiO_2 , присутні часточки з двома основними фракціями – 70 та 880 нм приблизно у однаковому співвідношенні, вказані розміри, очевидно, є значно меншими у порівнянні з електролітом, який містив доданий порошок TiO_2 (P25 Degussa).

Результати, отримані за допомогою методу сканувальної електронної мікроскопії (SEM), показали, що включення синтезованих частинок TiO_2 (Sol) до залізної матриці призводить до значної зміни морфології осаду. Вміст дисперсної фази у КЕП зростає при збільшенні концентрації TiO_2 та при зменшенні густини струму. Запропонована методика дозволяє отримати гальваноосади із вмістом діоксиду титану до 7 мас.%, що більше у порівнянні з покриттями, синтезованими з електроліту з порошком TiO_2 P25 Degussa (не вище 5 мас.%).

Доведено, що механізм включення TiO_2 (Sol) до залізної матриці зберігається таким же, як і у випадку TiO_2 (P25 Degussa) (механізм Гуглієльмі), проте розрахований адсорбційний коефіцієнт дорівнює $k = 13,05$, що значно перевищує значення, яке було отримане для частинок TiO_2 (P25 Degussa) ($k = 2,8$).

Виявлено, що включення частинок TiO_2 до металічної матриці приводить до підвищення мікротвердості покриттів (до 700 кг/мм^2), у порівнянні з покриттям чистого заліза (до 475 кг/мм^2), осадженого за тих же умов.

Покриття Fe/TiO_2 (Sol) проявляють фото- та електрокаталітичну активність, проте вона дещо нижча, ніж у КЕП Fe/TiO_2 , що містить у якості дисперсної фази порошок TiO_2 (P25 Degussa). Дане явище може бути пояснене відмінностями у хімічному складі та структурі досліджених типів композиційних осадів.

Відомо, що мікромодифікація золю TiO_2 різними іонними добавками дозволяє впливати на структуру та властивості часточок титан(IV) діоксиду.

Модифікація золю іонами Ag^+ суттєво підвищує агрегативну стійкість дисперсної фази у метансульфонатному електроліті залізнення. За допомогою DLS-аналізу показано, що у системі присутні фракції із середніми діаметрами часточок 32 нм та 377 нм, при цьому об'ємна частка фракції більшого розміру відносно невелика. Модифікація TiO_2 іонами Ag^+ не впливає на вміст TiO_2 у покритті. Додавання синтезованого гідрозолю до метансульфонатного електроліту залізнення дозволяє отримати композиційні покриття Fe/TiO_2 із вмістом дисперсної фази до 6-7% (залежно від концентрації титан(IV) діоксиду у розчині та катодної густини струму). Мікротвердість КЕП Fe/TiO_2 (Sol/Ag^+) перевищує мікротвердість індивідуальної залізної матриці унаслідок ефекту дисперсійного зміцнення. Були оцінені фотокаталітичні властивості синтезованих композиційних покриттів у реакції розкладання органічного барвника МО під дією ультрафіолетового випромінювання та їх електрокаталітичні властивості стосовно реакції електровиділення водню у лужному розчині. Показано, що модифікація золю TiO_2 іонами Ag^+ під час його синтезу приводить до покращення фотокаталітичних та електрокаталітичних характеристик КЕП Fe/TiO_2 , що може бути пов'язане із відповідними змінами у морфології, розмірах частинок дисперсної фази та електронної структури синтезованого титан(IV) діоксиду.

Ключові слова: композиційні гальванопокриття, електроосадження, залізо, діоксид титану, електрокаталіз, фотокаталіз, кінетика, механізм, метансульфонатний електроліт.

Список публікацій здобувача:

1. Protsenko V. S., Vasil'eva E. A., Tsurkan A. V., Danilov F. I. Electrodeposition of electrocatalytic and photocatalytic Fe/TiO₂ composite coatings using methanesulfonate electrolytes // *Electrospinning and Electroplating: Fundamentals, Methods and Applications*. – Ed. Toby Jacobs. – Nova Science Publishers. Inc., New York. – 2017. – P. 177-226. (ISBN 978-1-53612-363-0, e-ISBN 978-1-53612-389-0).
2. Tsurkan A. V., Vasil'eva E. A., Protsenko V. S., Danilov F. I. Electrochemical synthesis of protective ceria layers using methanesulfonate electrolytes // *Promising materials and processes in applied electrochemistry: Monograph* / Eds. V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. V. Linyucheva, I. V. Senyk, V. G. Khomenko. – KNUTD, Kyiv. – 2017. – P. 119-126. (ISBN 978-966-7972-79-0).
3. Vasil'eva, E. A. Electrodeposition of Composite Fe–TiO₂ Coatings from Methanesulfonate Electrolyte / E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2016. Vol. 52. – P. 532-537.
4. Danilov, F. I. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / F. I. Danilov, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 7363-7372.
5. Protsenko, V. S. Fe/TiO₂ composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, A. A. Kityk, S. A. Korniy, F. I. Danilov // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – P. 136-146.
6. Цуркан, А. В. Електроосадження композиційних гальванопокриттів Fe–TiO₂ з колоїдного електроліту / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва,

Т. О. Чейпеш, С. А. Корній, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 5. – С. 19-26.

7. Protsenko, V. S. Electrochemical synthesis and properties of iron–titanium dioxide composite coatings / V. S. Protsenko, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, T. O. Cheipesh, F. I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90. – P.1148-1153.

8. Protsenko, V. S. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings / V. S. Protsenko, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, T. O. Cheipesh, F. I. Danilov // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 100. – P. 32-41.

9. Цуркан, А. В. Електровіділення водню і кисню на гальванічних покриттях Fe та Fe/TiO₂, одержаних з метансульфонатних електролітів / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 5. – С. 47-51.

10. Цуркан, А. В. Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂, модифікованих діоксидом церію / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, С. А. Корній, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – № 4. – С. 19-25.

11. Патент на корисну модель № 107045 Україна, МПК (2016) C25D 3/20. Електроліт для електроосадження твердих покриттів на основі заліза / Данилов Ф.Й., Проценко В.С., Васильєва О.О., Цуркан А.В.; Власник : Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 2015 07866 ; заявл. 07.08.2015 ; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

12. Васильєва О. О. Електрохімічне осадження композиційних покриттів на основі заліза з метансульфонатного електроліту / О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VII Український з'їзд з електрохімії «Сучасні проблеми електрохімії: освіта,

наука, виробництво», 21–25 вересня 2015 р.: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 103.

13. Tsurkan A. V. Electrodeposited Fe/TiO₂ composite coatings as a photocatalyst for wastewater treatment / A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // VII Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження», 30 вересня–2 жовтня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 132.

14. Цуркан А. В. Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe-TiO₂ / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 19–21 травня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 42.

15. Васильєва О. О. Електроосадження функціональних композиційних покриттів на основі заліза / О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, А. А. Кітик, В. С. Проценко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27–29 квітня 2015 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, 2015. – С. 60.

16. Protsenko V. S. Composite coatings iron/titania obtained from an electrolyte on the basis of methanesulphonic acid / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, F. I. Danilov // XI Міжнародна науково-практична конференція «Prospects of world science – 2015», 30 липня–7 серпня 2015 р.: тези доповідей. – Sheffield (United Kingdom), 2015. – С. 29-31.

17. Цуркан А. В. Фото- та електрокаталітична активність композиційних покриттів Fe/TiO₂, осаджених з метансульфонатного електроліту / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, В. С. Проценко // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11–13 травня 2016 р.: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 63.

18. Tsurkan A. V. Photo- and electrocatalytic activity of Fe/TiO₂ composite coatings from methanesulfonate electrolyte / A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, F. I. Danilov // IX Українська наукова конференція студентів,

аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 166.

19. Проценко В. С. Електроосадження композиційних покриттів залізо/діоксид титану з суспензійних електролітів для використання у ролі фотокаталізаторів / В. С. Проценко, О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, Ф. Й. Данилов. // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології», 21–23 листопада 2016 р.: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 126.

20. Tsurkan A. V. Fe/TiO₂ composite coatings: electrodeposition and application for photo-catalytic dye degradation / A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S Protsenko, F. I Danilov // Міжнародна наукова конференція молодих вчених, аспірантів та студентів «ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine», 19 травня 2016 р.: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 97.

21. Цуркан А. В. Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ з колоїдного електроліту, що містить титан (IV) оксид / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології». 26–28 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Дніпро, 2017. – С. 51.

ABSTRACT

Tsurkan A. V. Electrochemical synthesis and properties of Fe/TiO₂ composite coatings. – The manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the specialty 02.00.05 «Electrochemistry» (102 - Chemistry). – State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2018.

Today, the search for new efficient and affordable photo- and electrocatalysts is a topical issue. Many materials have been proposed to be used as effective and durable electrocatalysts (Pt, Ru, etc.), but their extremely high cost and limited natural distribution hinder their widespread application.

A very important problem is the development of new technologies which are aimed to treat the wastewater that contains toxic organic pollutants. Among the various pollutants entering the environment, a separate place is occupied by organic dyes that are found in wastewater from textile industries and are extremely dangerous for various ecosystems and people's health. The most common methods of removing organic dyes from wastewater are based on adsorption, biodegradation, coagulation/flocculation processes, electrocoagulation, electrochemical reduction and oxidation, etc. From the analysis of publications on this subject, a conclusion can be drawn that methods of oxidation of organic pollutants are the most promising and effective. There are many ways to generate a strong oxidant (for example, hydroxyl radicals OH[•]) that would provide neutralization of organic dyes. One of these methods is a heterogeneous photocatalysis based on the change in the chemical reaction rates under the action of catalysts activated when irradiated with a quantum of light, with the photocatalyst and reactants being in different phases and separated by a phase boundary. Recently, much attention has been paid to the photocatalytic properties of TiO₂ because of its activity in chemical processes of oxidative type, chemical stability and non-toxicity.

Hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) have traditionally attracted considerable attention in view of their importance both in the development of the theory of electrochemical kinetics and in practical application in electrochemistry and hydrogen power technologies. Hydrogen synthesis is considered as one of the most promising options for solving the problem of providing humanity with renewable, environmentally friendly energy sources. The main problem here is the development of new electrocatalytic materials with a lower overpotential for HER and OER; furthermore, these materials must also satisfy a number of economic and technological requirements. That is why such relatively cheap and available metals as Fe, Ni and Co, as well as their alloys and composites, are of interest in view of the possibility of using them as electrocatalysts.

There are various available methods of obtaining photo- and electrocatalysts; electrochemical synthesis is one of the promising ways of manufacturing composite materials. The electrodeposition of electrochemical composite coatings (ECC) allows flexible and targeted adjustments of physical and chemical properties of the finished electrochemical deposits that can successfully compete with composite coatings obtained by other methods (powder metallurgy, spray metallization, magnetron sputtering, etc.).

The thesis is devoted to an assessment of main features of in electrochemical synthesis of nanostructured Fe/TiO₂ composite coatings that demonstrate photo- and electrocatalytic properties.

The study shows the possibility of electrodeposition of Fe/TiO₂ (P25 Degussa) composite coating with the dispersed phase content of up to 5-6 wt.% in the coating. For the electrochemical synthesis, a methanesulfonate electrolyte (1.25 M Fe (CH₃SO₃)₂, pH 1.3, temperature of 298 K, current density of 5 to 20 A/dm²) was used. Titanium dioxide was added to the electrolyte at the concentration of 1-10 g/dm³ as TiO₂ nanopowder (P25 Degussa), which is a mixture of crystalline modifications of rutile and anatase (with a mass ratio of 20:80, respectively).

It has been found that the dispersed phase content of the composite deposits increases with increasing the concentration of TiO_2 particles in the electrolyte and with decreasing the current density.

It has been established that kinetics of the dispersed phase co-electrodeposition in a metal matrix is described by an improved Guglielmi's model. This model takes into account the processes of adsorption-desorption of the surface particles by applying an equation similar to that of the Langmuir adsorption isotherm. It is assumed that the adsorption proceeds in two steps. In the first step, which is called "weak" adsorption, the particles of the dispersed phase approach the electrode surface and are fixed on it. "Weak" adsorption has a physical nature; the particles, which are fixed on the electrode surface, to a large extent remain covered with adsorption solvate shells. In the second step, the particles of the dispersed phase almost completely lose these shells and are firmly fixed on the surface of the overgrowing metal. This stage is called "strong" adsorption. It is these "strongly" adsorbed particles on the metal surface that are included in the structure of ECC.

It has been found that the incorporation of TiO_2 particles into the metal matrix leads to an increase in the microhardness of the coatings due to the dispersion strengthening mechanism. In the case of dispersion strengthening, the uniformly distributed particles of a dispersed phase prevent the motion of dislocations in the metal matrix, which increases the microhardness of the material.

As is well known, TiO_2 manifests high photocatalytic activity, in particular, titanium (IV) dioxide is very effective in the reactions of photocatalytic degradation of organic dyes in wastewater. It has been shown that the synthesized Fe/TiO_2 (P25 Degussa) ECC exhibits photocatalytic activity with respect to the UV-induced reaction of decolorization of methyl orange (MO) dye in an aqueous solution. MO is not susceptible to degradation, unless exposed to UV radiation. The UV-induced ($\sim 180\text{-}275\text{ nm}$) decolorization of the dye is significantly accelerated in the presence of a catalyst, Fe/TiO_2 (P25 Degussa). The kinetics of the MO decolorisation reaction corresponds to the pseudo-first order reaction. The

calculated rate constants were 0.0054 and 0.0135 min⁻¹ for photocatalytic degradation without any catalyst and in the presence of the Fe/TiO₂ (P25 Degussa) catalyst, respectively.

It has been shown that Fe/TiO₂ (P25 Degussa) composite coatings exhibit a marked electrocatalytic activity in relation to the hydrogen and oxygen evolution reactions in a 1 M NaOH solution at 298 K. An increase in the TiO₂ content in the iron matrix leads to an increase in the electrocatalytic activity of the coatings. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to obtain more comprehensive data on the kinetics of HER. The EIS data were obtained at stationary potentials and for different values of cathode overpotential (-100, -200, and -300 mV) for the "pure" Fe coatings and for the Fe/TiO₂ ones. Summarizing the results of the voltammetric studies and EIS, it was concluded that the appearance of the surface active centers with improved catalytic properties is a main factor affecting the activity of a composite electrode Fe/TiO₂ (P25 Degussa). An increase in the content of TiO₂ in the ECC with increasing the concentration of surface-active centers promotes an enhanced electrocatalytic effect.

The results of chronoamperometric studies confirmed the stable electrocatalytic action of the Fe/TiO₂ in the HER and OER, which makes them promising for use in alkaline electrolyzers for the production of hydrogen and oxygen.

The iron matrix is a cheap and available carrier for particles of the TiO₂ dispersed phase, but it is not resistant to corrosion in the aqueous environment. In order to increase the corrosion resistance, we proposed to deposit electrochemically a CeO₂ film from cerium (III) methanesulfonate solution onto the surface of the Fe/TiO₂ (P25 Degussa). The corrosion resistance of Fe/TiO₂ coatings after their modification with CeO₂ film (Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂) was assessed using voltammetry and EIS techniques. It has been shown that the modification of the Fe/TiO₂ surface with CeO₂ film leads to a significant increase in the corrosion resistance. This creates favorable conditions for these practical application of this type photocatalysts in the reactions of degradation of organic

pollutants in aqueous media with pH close to neutral. The photocatalytic properties of Fe/TiO₂ composite coatings modified with CeO₂ film were assessed in relation to the UV-induced degradation of MO and methylene blue (MB) dyes in water. It has been shown that the surface modification of the CeO₂ composite does not affect the photocatalytic activity in decolorisation of MO and MB. The photocatalytic degradation rate constants of 0.0018 and 0.0056 min⁻¹ for MO and MB, respectively, were observed in solutions with pH close to neutral.

As noted already, TiO₂ powder (P25 Degussa) has a highly extended surface and high performance in photocatalytic and electrocatalytic processes. However, as a part of a suspension electrolyte, TiO₂ powder (P25 Degussa) is susceptible to aggregation during storage and transportation, and a tendency for coagulation increases in solutions with relatively high ionic strength. As a result, the electrolyte contains particles with an average size of about 1 μm, while the initial size was 25-30 nm. However, there is another way of preparing a colloidal electrolyte for the deposition of ECC, i.e. a technique of synthesizing the TiO₂ hydrosol by hydrolyzing the titanium alkoxides, followed by the addition of this sol to the electrolyte intended for depositing the coatings.

The study demonstrates the possibility to obtain titanium (IV) dioxide sol by hydrolysis of tetrabutoxytitanium (TBT) in an acidic medium. The synthesized sol (TiO₂ (Sol)) in a concentration of 1-10 g/dm³ was introduced into the methanesulfonate iron plating bath (1 M Fe (CH₃SO₃)₂, pH 1.3, a temperature of 298 K, current density of 5-20 A/dm²).

Using the method of dynamic light scattering (DLS), it was found that the iron plating bath, with the synthesized TiO₂ sol added, contains particles of two main fractions: 70 and 880 nm in approximately the same proportions; the sizes are obviously much smaller compared to the electrolyte with the added TiO₂ powder (P25 Degussa).

The results obtained using the scanning electron microscopy (SEM) method showed that the incorporation of synthesized TiO₂ (Sol) particles into the iron matrix led to a significant change in the morphology of the deposit. The content of

the dispersed phase in ECC increases with increasing the TiO_2 concentration and decreasing the current density. The proposed method allows obtaining electrolytical deposits with the content of titanium dioxide up to 7 wt.%, which is higher than that of coatings synthesized from electrolyte with the addition of TiO_2 P25 Degussa powder (not more than 5 wt.%).

It has been proved that the mechanism of TiO_2 (Sol) incorporation into the iron matrix remains the same as in the case of TiO_2 (P25 Degussa) (the Guglielmi mechanism), but the calculated adsorption coefficient $k = 13.05$, which is significantly higher than the value obtained for particles of TiO_2 (P25 Degussa) ($k = 2.8$).

It has been found that the incorporation of TiO_2 particles into the metal matrix leads to an increase in the microhardness of the electrodeposited coatings (up to 700 kg/mm^2), compared with the pure iron coatings (up to 475 kg/mm^2) deposited under the same conditions.

Fe/TiO_2 (Sol) coatings exhibit photo and electrocatalytic activities, but they are slightly lower than those of Fe/TiO_2 ECC, which contains TiO_2 powder (P25 Degussa) as a dispersed phase. This phenomenon can be explained by the differences in the chemical composition and structure of the investigated types of composite deposits.

It is known that the micromodification with various ionic additives during the synthesis of TiO_2 sol allows affecting the structure and properties of titanium (IV) dioxide particles.

The modification of sol Ag^+ ions significantly increases the aggregate stability of the dispersed phase in the methanesulfonate iron plating bath. DLS - analysis shows that there are fractions with average particle diameters of 32 nm and 377 nm, with the volume fraction of the larger-size particles being relatively small. The modification of TiO_2 with Ag^+ ions does not affect the TiO_2 content in the coating. The addition of the synthesized hydrosol to the methanesulfonate iron plating bath allows obtaining Fe/TiO_2 composite coatings with a dispersed phase content of up to 6-7% (depending on the concentration of titanium(IV) dioxide in

the solution and cathode current density). The microhardness of Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) exceeds that of an individual iron matrix due to the effect of dispersion strengthening. The study revealed the photocatalytic properties of the synthesized composite coatings in the UV-induced degradation of organic MO dye, as well as their electrocatalytic properties towards the hydrogen evolution reaction in an alkaline solution. It has been shown that modification of TiO₂ sol with Ag⁺ ions during its synthesis leads to the improvement of photocatalytic and electrocatalytic characteristics of Fe/TiO₂, which may be related to corresponding changes in the morphology, dispersed phase particle sizes and electronic structure of the synthesized titanium(IV) dioxide.

Keywords: electrodeposited composite coatings, electrodeposition, iron, titanium dioxide, electrocatalysis, photocatalysis, kinetics, mechanism, methanesulfonate electrolyte.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1	
Літературний огляд	11
1.1 Композиційні електрохімічні покриття	11
1.1.1 Особливості електроосадження композиційних покриттів	11
1.1.2 Кінетика та механізм осадження дисперсної фази у КЕП	17
1.2 Електроосадження композиційних покриттів на основі заліза	22
1.3 Композиційні покриття, що містять TiO_2 у якості дисперсної фази	26
1.4 Постановка задачі дослідження	30
РОЗДІЛ 2	
Матеріали та методи досліджень	32
2.1 Матеріали досліджень	32
2.2 Методи досліджень	34
2.2.1 Седиментаційний аналіз	34
2.2.2 Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO_2	35
2.2.3 Визначення електрохімічних характеристик КЕП методом вольтамперометрії та електродного імпедансу	37
2.2.4 Визначення фотокаталітичних властивостей композиційних покриттів	38
2.2.5 Визначення мікроструктури і властивостей покриттів	40
РОЗДІЛ 3	
Композиційні електрохімічні покриття Fe/TiO_2, синтезовані із суспензійних електролітів, що містять часточки TiO_2	41
3.1 Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO_2 (P25 Degussa) із суспензійних електролітів з часточками TiO_2	41
3.2 Морфологія, склад, мікроструктура та мікротвердість	

композиційних покриттів Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	49
3.3 Електрокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	52
3.3.1 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення водню	53
3.3.2 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення кисню	61
3.4 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	65
Висновки до розділу 3	67

РОЗДІЛ 4

Композиційні електрохімічні покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa), модифіковані захисною плівкою CeO₂	68
4.1 Закономірності осадження плівки CeO ₂ на поверхню КЕП Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	69
4.2 Корозійно-електрохімічні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (P25 Degussa), модифікованих плівкою CeO ₂	74
4.2.1 Визначення корозійно-електрохімічних властивостей покриттів Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)/CeO ₂ методом електродного імпедансу	77
4.3 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (P25 Degussa), модифікованих плівкою CeO ₂	80
Висновки до розділу 4	86

РОЗДІЛ 5

Композиційні електрохімічні покриття Fe/TiO₂ (Sol) та Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺), синтезовані з електролітів, в які введений золь TiO₂	87
5.1 Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO ₂ (Sol) і Fe/TiO ₂ (Sol/Ag ⁺)	88
5.2 Морфологія, склад, мікроструктура та мікротвердість композиційних покриттів Fe/TiO ₂ (Sol)	95
5.3 Електрокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (Sol)	98
5.3.1 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції	

електровиділення водню	99
5.3.2 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення кисню	102
5.4 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (Sol)	103
5.5 Морфологія і фізико-механічні властивості композиційних покриттів Fe/TiO ₂ (Sol), модифікованих іонами Ag ⁺	105
5.6 Електрокаталітичні властивості композиційних матеріалів Fe/TiO ₂ (Sol), модифіковані іонами Ag ⁺	107
5.6.1 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення водню	107
5.6.2 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення кисню	109
5.7 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO ₂ (Sol), модифіковані іонами Ag ⁺	111
Висновки до розділу 5	112
ВИСНОВКИ	114
Список використаних джерел	115
Додаток А	133
Додаток Б	134

ВСТУП

Актуальність теми

Розробка методів керованого синтезу нових нанокристалічних фото- та електрокаталітичних матеріалів, які можуть бути застосовані у різних галузях, в тому числі у водневій енергетиці, очищенні стічних вод тощо, є одним з пріоритетних напрямів сучасної науки.

Відомо, що матеріали на основі таких металів як Pt, Ru тощо є ефективними й довговічними каталізаторами, але надзвичайно висока вартість і обмежене природне розповсюдження платинових металів та їх сполук перешкоджають їх широкому використанню. Саме тому, синтез каталізаторів на основі металів родини Феруму, їх сплавів і композитів, привертають значну увагу завдяки порівняно невеликій вартості і доступності.

Окрім водневої енергетики, композиційні матеріали на основі заліза, які містять TiO_2 у якості дисперсної фази, завдяки своїм фотокаталітичним властивостям можуть бути використані у розробці нових технологій очищення стічних вод, що містять забруднюючі органічні речовини, у тому числі органічні барвники, які є надзвичайно небезпечними для різних екосистем і здоров'я людей.

Відомі різні методи синтезу каталітичних матеріалів, серед яких електроосадження видається одним з найбільш привабливих завдяки простоті, низькій вартості і можливості керовано впливати на структуру, склад і властивості одержуваних покриттів.

Проте в літературі практично відсутні систематичні дані про закономірності електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO_2 , а також про вплив різних факторів на структуру і властивості синтезованих осадів. Тому робота, спрямована на встановлення основних закономірностей електрохімічного синтезу композиційних покриттів Fe/TiO_2 та визначення їх фото- та електрокаталітичних властивостей, очевидно є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів», номер держреєстрації 0116U001490 (2016–2018 рр.); «Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання», номер держреєстрації 0115U003161 (2015–2017 рр.).

Мета і задачі дослідження

Мета дослідження:

встановлення основних закономірностей електрохімічного синтезу наноструктурованих композиційних покриттів Fe/TiO₂ з метансульфонатних електролітів і визначення властивостей цих покриттів.

Задачі дослідження:

- виявити вплив умов електрохімічного синтезу (густина струму та концентрація дисперсної фази) на структуру та склад композиційних покриттів;
- встановити основні закономірності кінетики та механізму електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂;
- оцінити фотокаталітичні та електрокаталітичні властивості одержуваних композиційних покриттів залізо–титан(IV) діоксид у реакціях фотохімічного розкладання органічних барвників і процесах електровиділення водню і кисню, відповідно.

Об'єкт дослідження:

електроосадження поліфункціональних композиційних покриттів з метансульфонатних електролітів.

Предмет дослідження:

кінетичні закономірності і механізм електрохімічного синтезу композиційних покриттів Fe/TiO₂; фотокаталітичні та електрокаталітичні характеристики одержаних матеріалів.

Методи дослідження:

циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, метод електродного імпедансу (вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія (аналіз складу розчинів); метод динамічного розсіювання світла (визначення розподілу частинок у золі та колоїдному електроліті за розміром); сканувальна електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія та рентгенофазовий аналіз (характеристика морфології, структури і хімічного складу синтезованих покриттів).

Наукова новизна одержаних результатів

У роботі вперше отримано комплекс систематичних експериментальних даних про вплив різних факторів на електрохімічний синтез наноконпозиційних покриттів Fe/TiO₂ з метансульфонатного електроліту та на їх склад, структуру і властивості, що дозволило:

- встановити кінетичні закономірності та механізм впровадження частинок TiO₂ у залізну матрицю та показати, що процес осадження композиту описується вдосконаленою моделлю Гуглієльмі (в якій враховується вплив вмісту дисперсної фази на ступінь заповнення поверхні);
- розробити методику електрохімічного нанесення захисної плівки CeO₂ з розчину, що містить іони метансульфонату церію(III) на поверхню покриттів заліза та КЕП Fe/TiO₂ з метою підвищення їх корозійної стійкості;
- виявити вплив розміру часточок дисперсної фази, способу їх синтезу та модифікації іонами Ag⁺ на морфологію поверхні та комплекс властивостей композиційних покриттів;

- оцінити фотокаталітичну активність наноконпозиційних покриттів Fe/TiO₂ у реакціях фотохімічної деструкції деяких органічних барвників;
- визначити електрокаталітичну активність композиційних гальваноосадів у процесах виділення водню та кисню у лужному середовищі (яка пов'язана з наявністю TiO₂ та/або окисно-відновних форм Ti₂O₃-TiOH, що підсилюють електрокаталітичний вплив).

Практичне значення одержаних результатів

Отриманий комплекс експериментальних даних стосовно впливу складу електроліту та умов електролізу на вміст TiO₂ у композиційних покриттях Fe/TiO₂, їх фізико-хімічні, фото- та електрокаталітичні властивості, є науковою засадою нових високоефективних, екологічно безпечних, ресурсо- і енергоощадних технологій синтезу фото- та електрокаталізаторів.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічного синтезу покриттів, експериментальному вивченні їх фізико-хімічних, фото- та електрокаталітичних властивостей, обробці отриманих даних і обговоренні результатів. Внесок автора в публікаціях, виконаних у співавторстві, полягає у виконанні основної частини експерименту, обробці даних, участі в написанні статей. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Ф.Й. Даниловим, д.х.н., проф. В.С. Проценком, к.т.н. О.О. Васильєвою.

Автор висловлює подяку к.т.н. Корнію С.А. (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України) та к.т.н. Овчаренко В.І. (ДВНЗ УДХТУ) за аналіз поверхні покриттів з використанням СЕМ; к.х.н. Чейпеш Т.О. (Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна) за DLS-аналіз колоїдних електролітів;

к.фіз.-м.н. Баскевичу О.С. (ДВНЗ УДХТУ) за виконання рентгенофазового аналізу КЕП.

Апробація результатів дисертації

Основні результати роботи доповідалися на VII Українському з'їзді з електрохімії «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво» (Харків, 2015 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпро, 2015 р.); XIII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (Дніпро, 2015 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Дніпро, 2015 р.); XI International scientific and practical conference «Prospects of world science» (Sheffield, 2015 p.); XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016 р.); XI Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016 р.); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (Київ, 2016 р.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2017 р.).

Публікації

Наукові результати дисертації викладено у 21 друкованій роботі, у тому числі: 2 розділи у колективних монографіях; 1 патент на корисну модель; 6 статей у журналах, що індексуються базою даних Scopus; 2 статті у фаховому виданні; 10 тез доповідей і матеріалів конференцій.

Структура й обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (157 найменувань), двох додатків (А, Б) (на 5 сторінках), містить 50 рисунків і 19 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 155 сторінок, з яких 137 сторінок основного тексту.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Композиційні електрохімічні покриття

Композиційні електрохімічні покриття (КЕП) представляють собою металічні гальваноосади, осажені з електролітів, які містять частинки дисперсної фази, що включаються у структуру металічної матриці [1–3]. Отримання КЕП дає можливість змінювати властивості металічних покриттів, за рахунок модифікації металічної матриці дисперсними частинками. Як відомо з літературних даних, КЕП володіють покращеними експлуатаційними (твердість, зносостійкість, корозійна стійкість) [4–6] та фізико-хімічними (антифрикційні, каталітичні, магнітні) властивостями [7–10]. Завдяки своїм покращеним якостям, композиційні покриття знаходять використання у відновленні зношених деталей машин, фотокаталізі, електрокаталізі, та інших галузях промисловості [1–10].

1.1.1 Особливості електроосадження композиційних покриттів

Осадження композиційних гальванічних покриттів з суспензійних електролітів, які представляють собою водні розчини солей металів з домішкою різноманітних високодисперсних порошків, наразі є пріоритетним направленням гальваніки [3].

КЕП за своїми властивостями відрізняються від "чистих" покриттів, синтезованих з аналогічних електролітів. Включення дисперсної фази у металічну матрицю приводить до зміни її структури, що дозволяє отримати наноструктуровані матеріали з покращеними фізико-механічними властивостями. Окремі властивості композиційним покриттям можуть надавати самі дисперсні частинки [1–3].

Процес включення дисперсної фази у металічну матрицю відбувається за такими стадіями: доставка часточок та затримання біля поверхні катода, зарощування металом, що осаджується [3, 11–17]. При осадженні, часточки можуть доставлятися до катода за рахунок перемішування, броунівського руху, а також під дією гравітаційних сил. Адсорбовані компоненти електроліту беруть участь у зв'язуванні дисперсної фази з поверхнею електроду, зменшуючи розклинювальний тиск між часточкою та поверхнею, що посилює адгезію до катода. Механічний захват та адсорбція дисперсної фази на електроді залежить від умов електролізу та природи компонентів електроліта-суспензії [18]. У місцях контакту часточок з поверхнею, відбувається процес зародкоутворення, що стимулює їх зарощування металом [1, 2, 11, 13, 14].

Часточки, які включаються до металічної матриці можуть бути різної форми (сфероїдна, пластинчаста, трубчаста, волокниста) та розміру (від десятків нанометрів до сотень мікрометрів) [1, 2, 11–16].

Дисперсна фаза, введена у електроліт, може піддаватися агрегації. Колоїдні системи володіють високорозвиненою поверхнею та надлишком вільної енергії, тому такі системи термодинамічно не стійкі та мають тенденцію до зменшення міжфазної енергії. У більшості випадків це відбувається за рахунок зменшення загальної поверхні дисперсної фази. В умовах, коли часточки стикаються одна з одною, відбувається їх агрегація(коагуляція та флокуляція).

Теорія стійкості колоїдних систем була запропонована Дерягіним, Ландау, Фервеем і Овербеком (ДЛФО) розглядає процес коагуляції як результат спільної дії сил молекулярного притягання та електростатичного відштовхування між частинками. Коагуляцію викликає іон, знак заряду якого протилежний заряду колоїдної частинки. У стабільній дисперсії електростатичні сили відштовхування мають компенсувати Ван-дер-Ваальсові та інші сили тяжіння. Електростатичні сили залежать від заряду на поверхні частинки та домінують на великих відстанях між частинками, що

створює розбавлення, сили Ван-дер-Ваальса домінують при малому заряді частинок та меншій відстані. Експериментальним параметром, пропорційним цьому заряду, є дзета-потенціал. Визначення дзета-потенціалу є важливою характеристикою стійкості системи [19, 20].

Відомо, що властивості КЕП залежать від низки параметрів процесу [18], у тому числі природи матеріалу металічної матриці, характеристик частинок (концентрація, поверхневий заряд, тип, форма, розмір) та електроліту (концентрація, домішки, температура, рН), режиму електролізу та ін. [1, 2, 11–16]. Серед основних факторів, що впливають на властивості КЕП можна виділити:

1. Природа матеріалу металічної матриці. У якості металічної матриці найчастіше використовуються такі метали як Ni, Cr, Cu, Zn, Al, благородні метали та сплави [1–3]. Використання Fe, у якості металічної матриці, в літературі зустрічається мало, хоча залізо є вельми перспективним матеріалом, (детальніше див. розділ 1.2).

2. Природа дисперсної фази. Дисперсною фазою можуть виступати оксиди (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), бінарні сполуки d-елементів (TiN , TiB_2 , ZrC , WC , Cr_2C_3 , MoS_2), порошки металів та неметалів (Cr, Mo, W, Si, графіт, алмаз), солі (BaSO_4 , CaF_2), високомолекулярні сполуки [1–3, 18]. У розділі 1.3 більш детально будуть описані композиційні покриття, в яких у якості дисперсної фази використано TiO_2 .

3. Густина струму та струмовий режим електролізу. Швидкість розрядження іонів металу та потенціал осадження визначаються густиною струму. Також слід враховувати розподілення струму у комірці, опір електроліту та частинок.

Найчастіше для електрохімічного синтезу КЕП застосовується гальваностатичний електроліз. Вельми ефективним є використання імпульсного струму, оскільки це дозволяє отримати КЕП з більшим вмістом дисперсної фази, а також гнучко впливати на властивості утворених осадів. Використання імпульсного струму іноді дозволяє збагатити покриття

дисперсною фазою через те, що у період вимкнення струму частинки накопичуються і адсорбуються на свіжеутвореній металевій поверхні [18].

У роботах [21–24] досліджена можливість використання реверсивного струму при отриманні КЕП і показано, що при осадженні на імпульсному реверсивному струмі вдається отримувати мідні покриття з більшим вмістом впроваджених частинок Al_2O_3 (розміром 30 нм), ніж при осадженні на сталому струмі. Крім того, збільшується кількість частинок у покритті з меншим розміром. Такий ефект пояснено тим, що протягом анодного періоду часткового розчинення металу, з покриття переважно видаляються більші за розміром часточки, а менші залишаються у структурі осаду.

Доцільним є застосування пульсуючого струму спільно із ультразвуковою обробкою при осадженні нікелевих осадів з частинками Al_2O_3 (80 нм) [25]. Використання ультразвуку покращує характеристики мікроструктури і дозволяє отримувати лише пірамідальні кристаліти при відносно високій частоті струму (50 Гц). При відносно малій частоті струму (5,6 Гц) спостерігається погіршення структури (наявність задирок часточок Al_2O_3 та їх агломерація) [25].

Показано [26], що при електроосадженні КЕП на основі нікелю із сульфатного електроліту, який містить частинки Al_2O_3 , з середнім розміром 600–800 нм, підвищення катодної густини струму призводило до погіршення морфології поверхні та зниження вмісту дисперсної фази у осаді. Інше дослідження [27] продемонструвало, що характер впливу густини струму залежить від типу застосованого електроліту (осадження КЕП $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 32 нм). Так, у хлоридному електроліті більше включення наночасток спостерігається при низьких густинах струму, але у цитратному електроліті, навпаки, більший вміст наночастинок у покритті має місце при підвищених густинах струму. Було також встановлено, що при підвищенні густини струму, вихід за струмом нікелю зростає у обох електролітах, але кількість впроваджених наночастинок у металевій матриці, загалом, вища у випадку

цитратного розчину. Таким чином, характер впливу густини струму на осадження КЕП може змінюватися при зміні типу електроліту.

4. *Конвекція у комірці під час осадження покриттів.* Перенесення часточок до катоду, в основному визначається конвекцією. Дія гідродинамічних сил визначає поведінку часточки. Конвекція може як доставляти часточки до катоду, так і видаляти їх з поверхні, тому важливим фактором осадження часточок дисперсної фази у металічну матрицю є вибір оптимальних умов перемішування.

Перемішування розчину та (або) рух електроду переслідує дві основні мети [18]: підтримання рівномірного розподілу частинок дисперсної фази та транспортування частинок до поверхні катоду. У багатьох дослідженнях констатовано, що зростання інтенсивності гідродинамічного режиму приводить до збагачення складу КЕП на впроваджену дисперсну фазу. Але «надлишкове» перемішування (дуже інтенсивне) може привести до зниження вмісту дисперсної фази у гальванопокритті. Останнє може бути пояснено підсиленням видалення частинок від електродної поверхні за надзвичайно інтенсивних умов перемішування (частинки «не встигають» закріпитися на поверхні і впровадитися до структури осаду).

Так, наприклад, у роботі [16] вивчався вплив швидкості перемішування електроліту (магнітною мішалкою) на утворення КЕП нікелю з політетрафторетиленом. Максимальний вміст дисперсної фази у осаді виявлений при швидкості перемішування 500-700 об/хв (точні координати цього максимуму залежать від використаної концентрації частинок у електроліті). Схожий ефект описаний і при осадженні частинок Al_2O_3 з міддю [28].

В залежності від значення числа Рейнольдса, гідродинамічний режим може бути ламінарним, перехідним та турбулентним. Для частинок розміру порядку мікрон перемішування електроліту слабо впливає на вміст частинок у КЕП для ламінарного режиму; у перехідному режимі зростання інтенсивності гідродинамічного перемішування веде до зростання

концентрації дисперсних частинок у осаді; нарешті у турбулентному режимі часто спостерігається тенденція до збіднення покриття на дисперсну фазу при підсиленні перемішування розчину [29]. Перемішування електроліту може реалізовуватися за допомогою різноманітних мішалок (магнітних, пропелерних), прокачування, тощо. У випадку використання нанорозмірних частинок характер впливу перемішування на вміст дисперсної фази у осаді може бути більш складним і неоднозначним [17, 18].

Контрольований гідродинамічний режим може бути реалізований при використанні обертового дискового електроду, а також обертового циліндричного електроду. Останній був застосований при дослідженні закономірностей електрохімічного синтезу наступних КЕП: наночастинки γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$ [22, 23], частинки полістиролу + Zn [29], частинки $\text{B}_4\text{C} + \text{сплав Au-Cu}$ [30], частинки $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{сплави N-Cu та Ni-Co}$ [22].

5. *Температурний режим електроосадження.* Температура може впливати на концентрацію осаджених часточок у покритті, а отже і на властивості КЕП. Авторами [31] було показано, що при осажденні покриттів $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ та $\text{PbO}_2/\text{ZrO}_2$, збільшення температури електроліту негативно впливає на вміст часточок у покритті. У роботі [32], автори досліджували вплив температури на вміст B_4C у покритті Ni . Оптимальна температура для отримання максимального вмісту дисперсної фази у покритті 50°C .

6. *Концентрація дисперсної фази в електроліті.* Кількість адсорбованих часточок на електроді залежить від концентрації дисперсної фази у електроліті. Адсорбція важлива, проте не є гарантією включення часточок до КЕП [17, 18, 33].

Вплив концентрації дисперсної фази у електроліті на їх вміст у КЕП звичайно відповідає залежності, що подібна до рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра [34–39]. У більшості випадків спостерігається збільшення вмісту дисперсії у осаді при зростанні їх концентрації у суспензії (золі), але до певної межі, при досягненні якої спостерігається ефект «насичення» (вихід

на плато певного максимального вмісту дисперсної фази у КЕП). Така залежність впливає, наприклад із кінетичної моделі Гутлієльмі [40].

7. Розмір частинок дисперсної фази. Зазвичай, зменшення розміру частинок приводить до зростання їх кількості у покритті (у об'ємних відсотках) [17, 18]. З огляду на це, дуже ефективним є використання нанорозмірних частинок дисперсної фази. Наприклад, вміст у нікелевому осаді Al_2O_3 з середнім розміром 50 нм суттєво вищий, ніж для частинок із розміром приблизно 300 нм за інших однакових умов [35, 36]. Аналогічний ефект спостерігається і при осадженні КЕП на основі міді з кислого розчину, з впровадженням до структури осаду наночасточок TiO_2 [28].

Зазначається [18], що розмір частинок дисперсної фази впливає не тільки на їх вміст у КЕП, структуру та властивості утворюваних гальваноосадів, але і є фактором, що визначає (поруч із складом розчину, наявністю ПАР) агрегативну стійкість системи.

У низці досліджень [40–44] показано, що впровадження до структури металу інертних частинок малого розміру (наночастинок) призводить до перешкоджання процесу росту кристалітів і утворенню великої кількості дефектів кристалічної ґратки, що, як правило, сприяє зростанню мікротвердості покриттів.

1.1.2 Кінетика та механізм осадження часточок дисперсної фази у КЕП

Перша спроба пояснити механізм осадження часточок дисперсної фази у металічну матрицю була зроблена Уітерсом (Whithers) у 1962 році. Він припустив, що часточки дисперсної фази, що заряджені позитивно, наближаються до поверхні катоду завдяки електрофорезу, тобто під дією зовнішнього електричного поля [45]. Мартін та Уільямс (Martin, Williams) [46] у 1964 році встановили, що перенесення частинок дисперсної фази до поверхні електроду відбувається за рахунок перемішування та механічного утримання часточок біля зростаючого шару металу. Брандес и Голдторп

(Brandes, Goldthorpe) [47] вважали, що механічне вловлювання частинок малоімовірно, частинки дисперсної фази утримуються на поверхні катоду завдяки силам тяжіння, наприклад завдяки електростатичній силі.

У 1968 році Сайфуллін і Халілова [48] першими запропонували модель, завдяки якій стає можливим розрахунок масового відсотку часточок у покритті. Ця модель базувалася лише на механічному вловлюванні часточок, тому була відхилена. Через три роки Баззард та Боден (Bazzard, Boden) [49, 50] припустили, що часточки, зіткнувшись з поверхнею катоду, потребують часу перебування на поверхні, для включення до матриці. Вони розробили рівняння для розрахунку масового відсотку часточок, включених у матрицю, проте визнали, що цьому рівнянню не вистачає фізичного змісту.

Модель, що була розроблена Гуглієльмі [40] у 1972 році, принесла вагомий вклад у вирішення проблеми розуміння осадження часточок дисперсної фази у металічну матрицю. Гуглієльмі запропонував першу узгоджену модель, яка складалася з двох етапів, враховуючи явище електрофорезу та адсорбції. У оригінальних роботах Гуглієльмі модель була застосована для інтерпретації експериментальних даних щодо осадження КЕП Ni/TiO_2 та Ni/SiC , але згодом виявилося, що вона придатна для опису кінетики електроосадження найрізноманітніших видів покриттів [40]. На рис. 1.1 схематично представлені етапи включення частинки дисперсної фази у КЕП, згідно моделі Гуглієльмі.

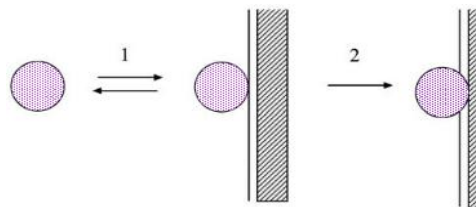


Рисунок 1.1 – Модель Гуглієльмі. (1) – фізична сорбція, (2) – хемосорбція з подальшим включенням часточки до металічної матриці

На першому етапі, який має фізичну природу, частинки наближаються до поверхні катоду за рахунок, так званої, «слабкої» адсорбції («loose» adsorption), частинки у значній мірі лишаються вкритими шаром адсорбованих іонів металу. На другому етапі, частинки втрачають свою сольватну оболонку та більш щільно адсорбуються на катоді кулонівськими силами під дією електричного поля, — стадія «сильної» адсорбції («strong» adsorption) та зрощуються іонами металу. Саме ці «сильно» адсорбовані частинки і включаються у склад композиційного покриття.

Згідно літературних даних, модель Гуглієлмі добре описує включення частинок дисперсної фази до металічної матриці у системах Ni/SiC, Ni/TiO₂ [40], Cu/Al₂O₃ [51], Ag/Al₂O₃ [52].

Модель враховує електрофорез частинок, кінетику перенесення заряду електроду, (константи в рівнянні Тафеля) та ленгмюрівську адсорбцію часточок. Кінетична модель електроосадження КЕП, запропонована Гуглієлмі, неодноразово піддавалася уточненню та модифікації [18]. Гуглієлмі для спрощення математичних вкладень нехтував вмістом часточок дисперсної фази у металічній матриці та масоперенесенням часточок. Не дивлячись на наявність недоліків, ця модель широко використовується для опису багатьох композиційних систем.

Бахадорманеш та Долаті (Bahadormanesh, Dolati), модифікували модель Гуглієлмі, врахувавши вміст часточок дисперсної фази у металічній матриці та масоперенесення часточок [53].

Авторами [54] запропонована модель, згідно до якої вміст дисперсної фази, яка осаджується з металічною матрицею, визначається її концентрацією поблизу електроду, а також ця модель враховує час, за який відбувається нарощування та знаходження часточки на поверхні електрода у адсорбованому стані. У роботі [55] встановлювали закономірності електроосадження композиційних покриттів Ni/ZrO₂ з сульфатного та метансульфонатного електроліту. Для опису механізму утворення даного КЕП, частково використовували модель, запропоновану [54].

Каріаппер і Фостер (Kariapper, Foster) [56] використовували модель Гуглієльмі, проте зауважили на важливості врахування адсорбції іонів металу при осадженні на поверхні дисперсної часточки. Електростатичні сили сприяють адсорбції іонів металу на катоді. На рис. 1.2 наведена схема включення частинок дисперсної фази у КЕП згідно моделі Каріаппера – Фостера.

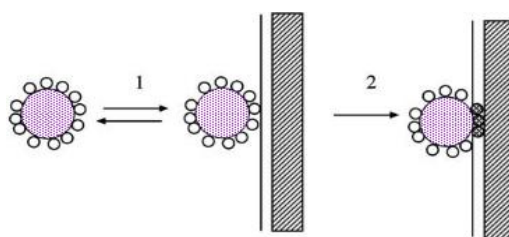


Рисунок 1.2 – Модель Каріаппера – Фостера, де на поверхні частинки дисперсної фази адсорбуються іони металу. (1) – фізична сорбція, (2) – іони адсорбованого на часточках металу, відновлюються та формують «механічний» зв'язок з поверхнею катоду [56]

Каріаппер і Фостер також додали інші емпіричні фактори до моделі Гуглієльмі, так званий «механічний» фактор, який залежить від перемішування. Автори запропонували модель, що заснована на цих спостереженнях, з урахуванням впливу більшості експериментальних параметрів, проте ті фактори, що використовуються для визначення цих ефектів важко оцінювати [56].

Целіс (Celis) та співавтори намагалися врахувати кількість частинок, які будуть включені до складу металевої матриці при певному значенні густини струму [50]. Запропонований механізм включає в себе п'ять стадій проходження процесу електроосадження КЕП: (1) формування іонної оболонки навколо часточок; (2) масоперенесення часточок шляхом перемішування до гідродинамічного граничного шару; (3) масоперенесення

часточок шляхом дифузії до гідродинамічного граничного шару; (4) адсорбція вільних і адсорбованих електроактивних іонів, що супроводжуються включенням часточок у зростаючу металічну матрицю; (5) електровідновлення адсорбованих іонів, що супроводжується включенням частинок дисперсної фази до зростаючої металічної матриці.

Модель, яку запропонував Целіс, передбачає, що швидкість масоперенесення частинок дисперсної фази прямо пропорційна швидкості масоперенесення іонів металу до поверхні електроду. Відповідно до розробленої моделі, об'ємна концентрація частинок у композиційному покритті збільшується в умовах осадження у кінетичному режимі і знижується при переході до дифузійного контролю швидкості електрохімічної реакції, що пояснює часто спостережувані у експерименті екстремальні (з максимумом) залежності концентрації дисперсної фази у покритті від інтенсивності перемішування електроліту [56].

Модель Хвонга (Hwang) є удосконаленням теорії Гуглієльмі [57]. Розрізняються три ділянки значень густини струму осадження (низькі, проміжні і високі – з огляду на величину граничного дифузійного струму). Розглядаються три стадії: 1) примусова конвекційна доставка дисперсних частинок до поверхні; 2) слабка адсорбція частинок на поверхні; 3) необоротне включення частинок при електровідновленні адсорбованих на них іонів металу.

Модель Верекена (Vereecken) враховує, що перенесення частинок до електродної поверхні відбувається шляхом конвективної дифузії. Ця модель враховує також вплив на рух частинок гравітаційних сил. Запропонована концепція справедлива лише для частинок з розміром меншим, ніж товщина дифузійного шару [58].

Модель Беркота (Bercot) є удосконаленням моделі Гуглієльмі, у якій шляхом введення додаткових кількісних параметрів враховуються впливи не тільки адсорбції, а і гідродинамічних умов [16].

Резюмуючи, можна відзначити, що не існує єдиної універсальної кінетичної моделі, яка б задовільно описувала формування КЕП різних типів. Кожна електрохімічна система по-своєму унікальна, тому придатність тієї або іншої моделі до КЕП визначається індивідуально.

1.2 Електроосадження композиційних покриттів на основі заліза

Важливими техніко-економічними показниками процесу залізнення є дешевизна та не дефіцитність анодів, високе значення виходу за струмом (85–95%), висока продуктивність (швидкість осадження заліза складає 0,2–0,5 мм/год), товщина твердого покриття може досягати 0,8–1,2 мм; можливість в широких межах регулювати властивості покриттів.

Осади заліза виходять компактними, дрібнозернистими. В залежності від температури і густини струму, вони можуть бути твердими або м'якими. Зі збільшенням густини струму, за інших рівних умов, твердість осадів зростає. При збільшенні температури твердість осадів зменшується, проте збільшується їх пластичність [59].

Для осадження залізних покриттів, найчастіше використовують хлоридні, сульфатні і змішані електроліти. Крім названих, є значна кількість інших типів: борфлуоридноводневі, фенолсульфонові, метилсірчані, сульфосаліцилові, гліцератні і ряд інших [60, 61]. Електроліти на основі метансульфонової кислоти можуть стати альтернативою традиційним технологіям осадження покриттів, у тому числі залізнення. У роботах [62, 63] вивчали процес залізнення із метансульфонатних електролітів. Літературні дані щодо визначення кінетичних закономірностей електроосадження заліза із метансульфонатних розчинів є досить обмеженими.

Автори [62] оцінювали вплив різних факторів на вихід за струмом реакції осадження заліза і насичення воднем залізних покриттів. Показано, що зі збільшенням рН і температури електроліту і зі зменшенням катодної густини струму насичення покриттів воднем зменшується. Встановлено, що

при збільшенні рН, температури електроліту і катодної густини струму, вихід за струмом водню зменшується. У роботі [62] наводяться дані про катодну поляризацію в метансульфонатних і сульфатних електролітах. Встановлено, що переважне осадження заліза починається лише після досягнення граничного струму електровиділення водню. Різниця в кінетичних закономірностях електроосадження заліза із метансульфонатних і сульфатних розчинів пояснюється суттєвим впливом на кінетику електродних процесів аніонів метансульфонату, що адсорбуються на катоді та змінюють електродний потенціал. Лише після досягнення потенціалу десорбції аніонів метансульфонату починається переважний розряд іонів Fe^{2+} спільно з H^+ . Але, як відомо з [15], метансульфонат-аніони не володіють помітною адсорбційною здатністю, що суттєво суперечить висновкам зробленим в [62].

Підвищення міцності зчеплення покриттів на спеціальних сталях досягається підвищенням температури електролізу (більше 60°C) і відповідною підготовкою поверхні. Для отримання якісних покриттів і запобігання окиснення іонів Fe (II) в електроліті постійно підтримується надлишок кислоти (рН 0,5–1,0). Зниження концентрації солі в розчині та температури електролізу призводить до збільшення катодної поляризації і, отже, до формування більш дрібнодисперсної структури покриттів [64]. Ніж вище густина струму і температура електроліту, тим нижче має бути значення рН (для зниження швидкості окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+}). Брак кислоти призводить до появи в розчині гідроксиду заліза, який, включаючись в осад, надає йому крихкість. У свою чергу, надлишок кислоти у електроліті викликає зниження виходу за струмом металу. При залізненні необхідно підтримувати рН у встановленому діапазоні.

Значення виходу за струмом заліза пов'язане з температурою електроліту і концентрацією в ньому солей заліза. В цьому відношенні перевагу мають розчини на основі хлориду заліза – розчинність його вище, ніж сульфату, при чому, розчинність збільшується при підвищенні

температури. Нагрівання до 80–90°C дозволяє реалізувати процес при високій густині струму, вихід за струмом становить ~90%. Для всіх електролітів залізнення, вихід за струмом майже не залежить від густини струму, але збільшується з підвищенням температури [65].

У порівнянні з хромуванням, яке часто використовується для підвищення зносостійкості, мікротвердості покриттів, залізні покриття мають суттєві переваги, оскільки вихід за струмом при залізнення в 4-6 разів більше, ніж при хромування, а електрохімічний еквівалент в 3 рази вище, ніж хрому, швидкість формування залізних покриттів у багато разів більше, ніж хромових. Однак електролітичні залізні покриття неможливо використовувати в якості надійного антикорозійного покриття, оскільки воно чутливе до підвищеної вологості, кислотного середовища, зміни температури [64, 65].

Підвищення корозійної стійкості електролітичного заліза та покращення фізико-механічних властивостей досягається введенням у склад електрохімічного покриття металічних та неметалічних домішок, тобто утворення сплавів і композитів на основі заліза. Впровадження неметалевої фази до структури покриттів буде сприяти додатковому зміцненню та покращенню їх властивостей [11]. КЕП з підвищеною твердістю та зносостійкістю на основі заліза отримують при осадженні з Al_2O_3 , B_4C , SiC , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 тощо [12].

Композиційні покриття комбінують властивості основних матеріалів — металічних матриць (термічну та електричну провідності, пластичність) та зміцнюючих матеріалів (механічна стійкість при високих температурах, корозійна стійкість, висока твердість) [66].

Щільність дислокацій та розмір кристалів залізних покриттів залежить від густини катодного струму, температури електроліту та визначається співвідношенням швидкостей зародження та росту кристалів. У початковий період осадження, щільність дислокацій осаду залежить від структури і

природи матеріалу основи та приблизно відповідає щільності підложки. Механічні властивості КЕП, такі як мікротвердість та зносостійкість, залежать від структури залізної матриці. Найкращими механічними властивостями володіють дрібнозернисті залізні покриття.

Встановлено, що використання в якості дисперсної фази ультрадисперсних алмазів (УДА) призводить до більшого зміцнення покриттів, росту твердості, однак раціональніше використовувати більш дешеву алмазну шихту замість чистих наноалмазів [11]. При введенні шихти у електроліт залізнення мікротвердість КЕП зростає у порівнянні з покриттями залізо/УДА [11].

У дослідженні [67] були вивчені корозійні та електрохімічні властивості залізних композиційних покриттів, що містили часточки дисперсної фази Al_2O_3 в агресивному середовищі 0,05 М Na_2SO_4 та 5% NaCl . Доведено, що впровадження частинок дисперсної фази гідроксиду алюмінію сприяє покращенню їх корозійних параметрів, а саме зсуву корозійного потенціалу у бік більш позитивних значень і зниженню анодного струму розчинення. Швидкість корозійного руйнування композиційного покриття $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ є меншою, ніж у «чистого» заліза.

Впровадження у залізні покриття дисперсної фази V_4C приводить до зменшення зносу осадів від 9,8 мкм/км до 4,0 мкм/км, а мікротвердість зростає від 1,8 ГПа до 3,2 ГПа [15]. Швидкість електроосадження композиційних покриттів $\text{Fe}/\text{V}_4\text{C}$ вища у порівнянні зі швидкістю осаження «чистого» заліза.

У [68] описаний процес електроосадження композиційного покриття залізо–діаманти. З використанням методів планування експерименту досліджено вплив на процес осаження рН електроліту, катодної густини струму, концентрації добавки ОП–10 та хлориду амонію у розчині. Показано, що покриття $\text{Fe}/\text{діаманти}$ у тестах на швидкість свердління переважають традиційні покриття на основі нікелю.

Встановлена можливість електрохімічного синтезу композитів заліза з наночастинками кремнію з кислого сульфатного електроліту [69]. Вміст частинок Si (середній діаметр 150 нм) у КЕП в залежності від умов осадження може сягати 8–32 мас.%. У іншій роботі тієї ж дослідницької групи [70] показано, що на електроосадження композиту Fe/Si суттєво впливає зовнішнє магнітне поле. За відсутності магнітного поля для осадження покриття з високим вмістом кремнію потрібно застосовувати відносно великі величини густин струму. У той же час, при накладанні магнітного поля гальваноосади з високим вмістом Si можна отримати при суттєво менших катодних густинах струму. Досліджено вплив величини напруженості зовнішнього магнітного поля та густини катодного струму на вміст кремнію та на морфологію поверхні КЕП.

Для отримання високих показників твердості, зносостійкості, корозійної стійкості запропоновано осаджувати композиційні покриття Fe/SiC [69]. Автори стверджують, що їм вдалося оптимізувати умови отримання композиційного покриття (використано хлоридний електроліт). З отриманих результатів випливає, що при впровадженні часточок SiC у залізну матрицю вдається зменшити кількість мікротріщин в осаді, а отже, підвищити твердість, зносостійкість та корозійну стійкість отримуваних покриттів.

1.3 Композиційні покриття, що містять TiO_2 у якості дисперсної фази

Синтезу композиційних покриттів з TiO_2 , у якості дисперсної фази присвячена значна кількість робіт. Використання дослідниками TiO_2 обумовлене його унікальними властивостями. У якості металічної матриці, при осадженні КЕП з TiO_2 , найчастіше використовуються такі метали як Ni, Cr, Cu, Zn [18–23].

Авторами [71] вивчався вплив морфології покриттів чистого Ni та композиту Ni/ TiO_2 на фотокаталітичну активність та фотоіндуктивну

гідрофільність під дією ультрафіолетового опромінення. Результати досліджень показали, що композиційні покриття проявляють високу ефективність як у фотокаталізі, так і у самоочищенні, при чому, ці ефекти зростають зі збільшенням вмісту дисперсної фази у покриттях. Включення частинок діоксида титана до нікелевої матриці також покращує механічні властивості покриттів та підвищує їх корозійну стійкість [71, 72]. У роботі [73] синтезували покриття Ni/TiO_2 та вивчали оптимальні умови співосадження часточок дисперсної фази у металічну матрицю. Автори прийшли до висновку, що вміст часточок у покритті зростає зі збільшенням їх концентрації у електроліті, але залежить від значення рН і густини струму. За даними [74], максимальний вміст часточок у покритті отримали при рН 8 і густині струму $6,25 \text{ А/дм}^2$. У порівнянні з нікелевим покриттям, композити з діоксидом титану мають вищі показники мікротвердості та корозійної стійкості. Авторами цієї роботи був синтезований діоксид титану золь–гель методом і проваджений у нікелеву матрицю з метою одержання композиційного покриття. Ці покриття мають гладку поверхню, розмір зерен нікелю у композиті значно зменшився (до 50 нм), мікротвердість покриттів, при вмісті діоксиду титану 3,25 мас.%, зросла до 430 HV (мікротвердість нікелевого покриття 320 HV), відповідно зросла і зносостійкість на ~50%.

У роботі [75] були отримані композиційні покриття, у якості металевої матриці виступав Cr, а дисперсною фазою – Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Результати цих досліджень показали, що часточки дисперсної фази покращують зносостійкість, корозійну стійкість, мікротвердість, у порівнянні з «чистим» хромовим покриттям.

Авторами [76] було виявлено, що при осажденні композиційних покриттів Zn/TiO_2 (3 А/дм^2 , 5 г/л TiO_2 та 40°C) спостерігається збільшення мікротвердості покриттів, вплив часточок TiO_2 на корозійну стійкість покриттів не був помічений.

Останнім часом багато уваги приділяється сенсорним, адсорбційним, оптичним, електричним та каталітичним властивостям TiO_2 . Особливий

інтерес викликають фотокаталітичні властивості діоксиду титану, завдяки яким можна суттєво підвищити ефективність технологічних процесів фотокаталітичного очищення води та повітря від токсичних органічних домішок. Використання TiO_2 у складі композиційного покриття дає можливість зберегти унікальні властивості титан(IV) діоксиду, при цьому його застосування стає зручнішим та багаторазовим. Металічна матриця слугує зручним носієм для часточок TiO_2 .

Оптичні властивості. Оптичні властивості TiO_2 цікаві тим, що діоксид титану відноситься до напівпровідників з широкою забороненою зоною, для рутилу вона складає 3,0 еВ, для анатазу — 3,2 еВ, для брукіту — 3,3 еВ [77]. Ці показники вказують на те, що усі ці модифікації здатні поглинати світло лише у ультрафіолетовій області спектру.

Анатаз проявляє більшу активність, у порівнянні з іншими модифікаціями TiO_2 . Збільшена фотореакційна здатність може пояснюватись більш високим розташуванням рівня Фермі, що знижує здатність до поглинання кисню та збільшує число гідроксильних груп на поверхні [77–79].

Фотокаталітичні властивості. Титан(IV) діоксид є найбільш поширеним напівпровідниковим матеріалом, що використовується у фотокаталізі. Фотокаталітичні властивості TiO_2 засновані на тому, що в об'ємі напівпровідника під дією УФ генеруються електрон-дірчасті пари, які вступають у окисно-відновні реакції з адсорбованими молекулами на поверхні TiO_2 [80].

Як вже зазначалося раніше, найбільшою каталітичною активністю володіє анатаз, або суміш кристалічних фаз TiO_2 [80]. Аналізуючи літературні джерела, можна відзначити і інші параметри, які впливають на каталітичну активність TiO_2 : розмір частинок, ступінь кристалічності та наявність розвиненої питомої поверхні. Розмір TiO_2 , який є найбільш оптимальним у каталітичних процесах становить 10–100 нм [77, 78, 81, 82]. Кристалічна модифікація діоксиду титану у порівнянні з аморфним TiO_2 , має

значно менше дефектів, знижуючи цим вірогідність протікання процесів рекомбінації та сприяє ефективному переміщенню фотогенерованих носіїв зарядів у об'ємі напівпровідника. Прокалювання нанорозмірних частинок з метою збільшення кристалічності підвищує фотокаталітичну активність TiO_2 [83, 84], але значно зменшує питому поверхню. Зважаючи на те, що окисно-відновні реакції проходять на поверхні діоксиду титану, важливою вимогою до фотокаталізатора є наявність розвиненої питомої поверхні, яка є наслідком наявності у структурі великої кількості дефектів, які можуть зменшувати фотокаталітичну активність TiO_2 . Згідно з літературними даними [85], механізм фотокаталітичної деструкції різноманітних органічних речовин на поверхні TiO_2 може бути представлений за допомогою наступної умовної реакційної схеми:

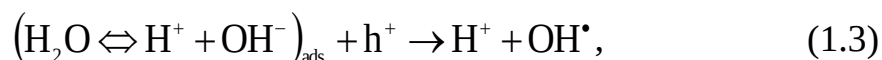
1) поглинання фотону ($h\nu \geq 3,2 \text{ eV}$) діоксидом титану з генеруванням дірок та електронів:



2) часткове відновлення адсорбованого кисню (ступінь окиснення змінюється від 0 до -0,5):



3) нейтралізація OH^- груп фотогенерованими дірками, при цьому утворюються $\text{OH}^\bullet$ радикали:



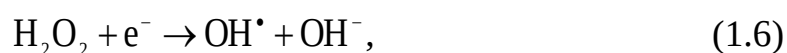
4) нейтралізація частинок $\text{O}_2^{\bullet-}$ протонами:



5) утворення пероксиду гідрогену та кисню:



6) розклад H_2O_2 та подальше відновлення кисню:



7) окислення органічного реагенту R шляхом взаємодії з радикалом $\text{OH}^\bullet$:



8) пряме окислення органічного реагенту за рахунок взаємодії з дірками:



де R_{fin} – кінцеві продукти деструкції органічних реагентів (у випадку різноманітних органічних барвників, це, зазвичай, CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- [85]).

У роботі [86] експериментально доведено, що максимальний ефект фотокаталітичного розкладання забруднювачів досягається на поверхні анатазу з питомою поверхнею близькій до $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Електрофізичні властивості. Важливим параметром у визначенні електронних властивостей діоксиду титану є наявність частково відновленого титану – Ti^{3+} , рівень якого знаходиться $\sim 0,2\text{--}0,8$ еВ нижче зони провідності [87] та виступає у якості донорів. Ti^{3+} у багатьох випадках визначає провідність TiO_2 . Питомий опір нелегованого анатазу та рутилу знаходиться у діапазоні $10^4\text{--}10^7$ Ом·см, але при формуванні Ti^{3+} , опір зменшується до 10^{-1} Ом·см та 10^2 Ом·см відповідно [88]. Авторами [89–91] була вивчена електронна структура діоксиду титану, валентна зона TiO_2 утворена зовнішніми р-електронами кисню, а дно зони провідності – збудженими іонами титану [82].

1.4 Постановка задачі дослідження

Аналіз літературних даних свідчить про можливість ефективного використання композиційних покриттів у багатьох галузях та процесах, завдяки комбінації властивостей металічної матриці та дисперсної фази.

Велика кількість робіт присвячена використанню TiO_2 у якості дисперсної фази, для надання фото- та електрокаталітичних властивостей. Сучасні каталізатори на основі титан(IV) діоксиду у вигляді порошку мають ряд недоліків, які пов'язані з агрегацією часточок, що у подальшому впливає на продуктивність каталізатора. Саме тому актуальною задачею є синтез каталітично активних наноструктурованих покриттів з розвиненою поверхнею, а розробка методів їх синтезу з використанням нанорозмірних часточок TiO_2 , є пріоритетним направленням створення високоактивного каталізатора.

У якості металічної матриці нами було обране залізо, завдяки його дешевизні та доступності, у порівнянні з іншими металами які можуть бути використані при електроосажденні КЕП.

Співосадження титан(IV) діоксиду з залізом у літературі описано мало. На нашу думку, залізна матриця може слугувати перспективним носієм для TiO_2 у різноманітних процесах, у тому числі фотокаталітичному розкладанні барвників, генерації водню та кисню, тощо.

Для осаждення залізних покриттів, найчастіше використовують хлоридні та сульфатні електроліти. На нашу думку, електроліти на основі метансульфонової кислоти, завдяки високій продуктивності та екологічній безпечності, можуть стати альтернативою традиційним технологіям осаждення покриттів, у тому числі залізненьня.

Очевидно, що синтез КЕП на основі заліза із метансульфонатних електролітів є вельми перспективним, проте, це питання не достатньо розкрито в літературі. Тому вивчення закономірностей електроосаждення наноструктурованих композиційних покриттів Fe/TiO_2 із метансульфонатних розчинів є досить актуальним.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали досліджень

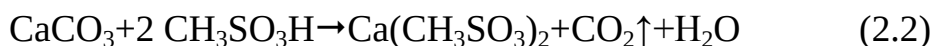
Робота проводилася з використанням таких реактивів: TiO_2 (анатаз:рутил = 80:20) (Degussa P25, Evonik, Німеччина); кислота метансульфонова 70% (МСК) ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) (Lutropur MSA, BASF, Німеччина); $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; тетрабутоксититан (ТБТ) ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) (Реахим, ТУ 6-09-2738-89); $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; AgNO_3 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; барвник метиловий оранжевий (МО) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$) та метиленовий синій (МС) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$); сіль Мора ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; NH_4OH ; NaOH ; H_2SO_4 ; Na_2CO_3 ; NaCl ; дифеніламінсульфонат ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$); фероїн ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6^{+2}$).

Робота проводилась з використанням реактивів марок «х.ч.», «ч.д.а.», дистильованої води.

Розчин метансульфонату заліза(II) з концентрацією 1,25 М синтезували за методикою, описаною у [63]:



Для приготування розчину метансульфоната кальцію, в розчин МСК вводили наважку CaCO_3 :



Фільтрат $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ відділяли користуючись фільтрувальним папером «Синя стрічка» (ТУ 6-09-1678-95).

Гідрозоль титан(IV) діоксиду був отриманий у результаті гідролізу тетрабутоксититану у метансульфонатному водному розчині. Для синтезу 0,07 М золю TiO_2 , рідкий ТБТ по краплям при постійному перемішуванні

додавали до 0,1 М водного розчину метансульфонової кислоти при температурі 80°C. При цьому, за рахунок швидкого гідролізу Ti(IV), утворюється білий осад гідратованого титан(IV) діоксиду. У результаті тривалого перемішування (~8 годин) при температурі 80°C суспензія перетворювалася на прозорий стійкий золь, який дає ефект Тіндалля.

Синтез гідрозолу титан(IV) діоксиду, модифікованого іонами Ag^+ проводився гідролізом ТБТ у 0,1 М розчині МСК, що містив іони Ag^+ у концентрації 0,001 М.

Для отримання композиційних покриттів (КЕП) Fe/TiO_2 , до метансульфонатного електроліту залізнення, з концентрацією іонів Fe(II) 1,25 М, вводили TiO_2 у вигляді нанопорошку (Fe/TiO_2 (P25 Degussa)) або гідрозолу (Fe/TiO_2 (Sol)) та перемішували протягом 1 години за допомогою магнітної мішалки. рН метансульфонатного електроліту підтримували на рівні 1,3 і корегували додаванням Na_2CO_3 або МСК. Концентрація іонів Fe^{2+} у електроліті визначалася титруванням розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 М), у присутності індикатора 0,2% дифеніламінсульфоната, згідно методики, описаної у [96].

Метансульфонат церію(III) з концентрацією 0,5 М синтезували шляхом хімічної взаємодії розчину МСК (температура 80°C) і порошку $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. рН синтезованого $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ підтримували на рівні 1,3, корегуючи МСК та NH_4OH . Концентрацію іонів Ce^{3+} визначали титруванням розчином 0,1 М $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, у присутності індикатора фероїна [96].

Для вимірювання рН розчинів використовували скляний електрод «ЭСК-10603/7» в комплекті з рН-метром «рН-150 МИ».

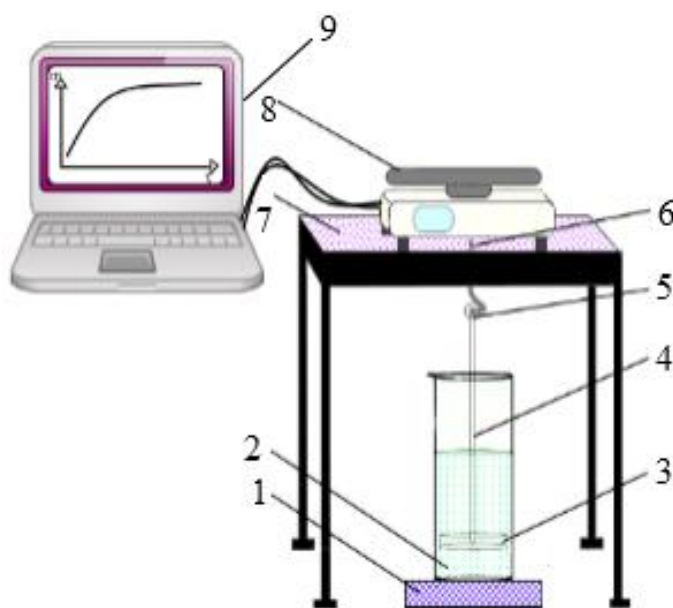
2.2 Методи досліджень

2.2.1 Седиментаційний аналіз

Розподіл частинок у золі та колоїдному електроліті за розміром визначали методом динамічного розсіювання світла (dynamic lights scattering, DLS) та седиментації в гравітаційному полі.

DLS-аналіз проводили за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Велика Британія) з He-Ne лазером (633 нм). Всі виміри проводили у полістиролових кюветах.

Седиментаційний аналіз у гравітаційному полі проводили з використанням цифрових аналітичних вагів Vibra HT-120 (Shinko denshi, Японія).



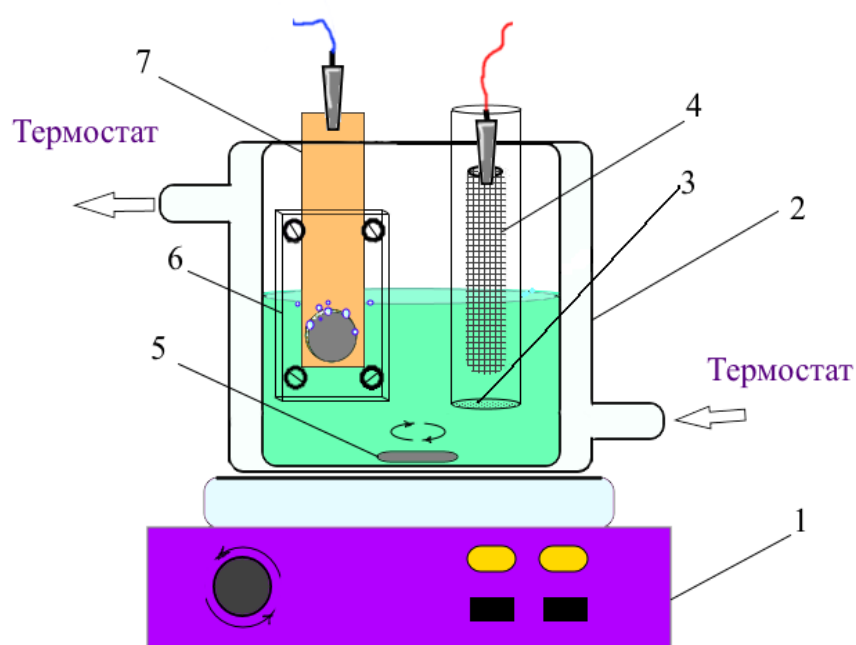
1 – магнітна мішалка; 2 – скляна ємність для седиментації з досліджуваною суспензією; 3 – круглий диск для зважування осаду; 4 – штанга диска; 5 – утримувач пристрою; 6 – штанга ваг; 7 – столик ваг; 8 – ваги; 9 – комп'ютер

Рисунок 2.1 – Схема установки для проведення седиментаційного аналізу

Досліджувану суспензію перемішували магнітною мішалкою протягом 1 години. Після відключення мішалки, суспензію переносили у ємність для седиментації та витримували 1 хвилину, штангу вагів вводили в зачеплення з підвіскою і починали реєструвати зміну ваги осаду на диску з зазначеною періодичністю. Заміри маси осаду припиняли, коли з часом прирощення маси ставало незначним. Обробку седиментаційної кривої здійснювали за методикою, описаною у [97].

2.2.2 Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂

Для осадження покриттів в гальваностатичному режимі використовували джерело струму «Electronics». Електроліз проводили в термостатованій комірці об'ємом 250 см³ (рис. 2.2).



1 – магнітна мішалка; 2 – термостатована комірка; 3 – пориста скляна діафрагма; 4 – анод (сталеві сітки); 5 – магнітний ярмо; 6 – касета; 7 – катод

Рисунок 2.2 – Схема установки для електроосадження покриттів

Осадження проводили на мідні та сталеві (Ст 3) пластинки в умовах безперервного перемішування магнітною мішалкою (~60 об/хв). Анодом слугувала сталева сітка, яку поміщали у циліндр із пористою скляною діафрагмою, що дозволило запобігти потраплянню продуктів розчинення аноду у католіт. Для забезпечення рівномірного розподілу струму уздовж поверхні, катод поміщали в касету, площа робочої поверхні при цьому складала 0,0095 дм². Перед електролізом поверхню електродів знежирювали Na₂CO₃ та MgO, після чого декапіювали в розчині 10% соляної кислоти.

Осадження покриттів проводили при густині струму 5-20 А/дм² і температурі 25°C. Для отримання покриттів товщиною ~20 мкм час осадження варіювали ~ від 25 до 5 хвилин. Вихід за струмом заліза становив ~90-95%.

Аналіз хімічного складу поверхні проводили методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX, Oxford INCA Energy 350) та хімічного аналізу.

Для отримання достовірних даних під час проведення EDX-аналізу, для кожного покриття були взяті чотири-шість місць (у центральній зоні).

Склад отриманих КЕП визначали таким методом: осаджене на мідній пластинці покриття розчиняли у сірчаній кислоті (1:4), отриманий розчин, що містив іони Fe²⁺, титрували K₂Cr₂O₇ (0,025 М), у присутності індикатора 0,2 % дифеніламінсульфоната, згідно методики, описаної у [96].

Масу заліза у осаді визначали за формулою:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{Fe}}}{1000}, \quad (2.3)$$

де $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – концентрація титранту, М; $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – об'єм титранту, мл; M_{Fe} – молярна маса Fe, г/моль.

Масу TiO_2 у складі КЕП визначали за формулою:

$$m_{\text{TiO}_2} = \Delta m - m_{\text{Fe}}, \quad (2.4)$$

де Δm – маса осадженого покриття, г; m_{Fe} – маса заліза у осаді, г.

Визначення відносної похибки аналізу проводили наступним чином: на аналітичних вагах зважувався порошок металевого заліза (вага приблизно відповідає вазі електрохімічно одержаного осаду), далі цей порошок розчиняли у H_2SO_4 (1:4) і за стандартною методикою [96] визначали масу заліза.

Відносну похибку розраховували за формулою:

$$\Delta x_{\text{відн.}} = \frac{x_{\text{екс.}} - x_i}{x_{\text{екс.}}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де $\Delta x_{\text{відн.}}$ – відносна похибка експерименту, %; $x_{\text{екс.}}$ – маса порошку заліза, зваженого на аналітичних вагах, г; x_i – маса заліза, за результатами титрування, г.

Відносна похибка визначення маси електроосадженого заліза складала не більше $\sim 0,5\%$.

2.2.3 Визначення електрохімічних характеристик композиційних покриттів методом вольтамперометрії та електродного імпедансу

Кінетику реакції електровиділення кисню (РЕК) та водню (РЕВ) та корозійні випробування отримуваних покриттів досліджували методами циклічної вольтамперометрії у потенціостатичному режимі за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry), США. Виміри проводилися в термостатованій комірці. Отримувані покриття слугували

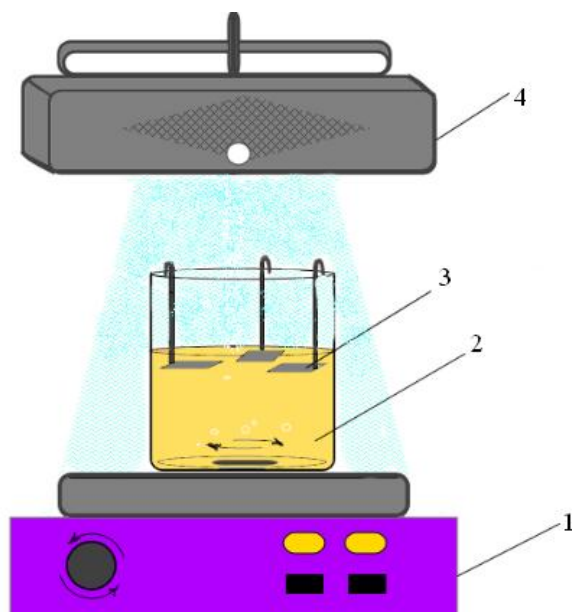
робочим електродом, у якості протиелектроду використовували платинову пластину, електродні простори були розділені скляною пористою діафрагмою. Розчинений атмосферний кисень видаляли продуванням очищеного електролітичного водню. Потенціал робочого електрода у всіх експериментах вимірювався відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння «ЭВЛ-1М1».

Для отримання більш вичерпних даних про кінетику реакції електровиділення водню та корозійну стійкість отримуваних покриттів використовувався метод електродного імпедансу, результати якого отримані за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Виміри проводилися у потенціостатичному режимі, інтервал частот від 0.01 Гц до 100 кГц, амплітуда – 10 мВ. Протиелектродом слугувала сталйна сітка, площа якої значно перевищує площу робочого електрода. Обробку одержаних експериментальних даних здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Gamry Echem Analyst.

2.2.4 Визначення фотокаталітичних властивостей композиційних покриттів Fe/TiO₂

Для оцінки фотокаталітичних властивостей отриманих КЕП досліджували кінетику розкладання барвника МО у нейтральному і лужному середовищі (0,1 М NaOH) та МС у нейтральному середовищі.

Установка для оцінки фотокаталітичних властивостей композиційних покриттів зображена на рис. 2.3.



1 – магнітна мішалка; 2 – розчин барвника; 3 – композиційні покриття;
4 – УФ – лампа

Рисунок 2.3 – Установка для оцінки фотокаталітичних властивостей
композиційних покриттів Fe/TiO₂

В якості джерела випромінювання використовували ультрафіолетову лампу ОУФБ – 04 «Сонечко» з ефективним спектральним діапазоном 180-275 нм, яка була розташована над розчином барвника (~10 см від поверхні дзеркала електроліту). Стальні пластинки з електроосадженим покриттям (площею 3 см²) закріплювали на глибині ~2 мм в розчині паралельно його поверхні (під прямим кутом до потоку УФ-випромінювання). В ході фотокаталітичного розкладання розчину барвника, робочий об'єм якого складав 20 см³, безперервно перемішували магнітною мішалкою. Концентрацію МО та МС визначали фотоколориметричним методом за допомогою фотоколориметра КФК-2-УХЛ 4.2 (світлофільтри, 490 нм та 670 нм, відповідно).

Калібрувальний графік залежності оптичної густини розчину від концентрації барвника в ньому (рідина порівняння – вода) виглядає прямою лінією, що виходить з початку координат, тобто про зміну концентрації барвника можна судити за зміною оптичної густини.

Вимірювання оптичної густини розчину барвника проводили з інтервалом 15 хвилин. Для цього із розчину, що піддається опроміненню в скляну кювету відбирали пробу об'ємом 15 см^3 , проводили вимірювання оптичної густини, після чого пробу повертали до робочого об'єму. У ході експерименту робочий об'єм розчину барвника не змінювався, положення електродів було фіксованим. Фотокаталітичну активність каталізатору оцінювали за зміною константи швидкості деколоризації барвників.

2.2.5 Визначення мікроструктури і властивостей покриттів

Визначення мікротвердості здійснювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Виміри проводилися на зразках, товщина покриття яких становить не менше 20 мкм.

Морфологію поверхні покриттів вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії, з використанням REM-106I та Zeiss EVO 40XVP. Для того щоб вибрати типову картину для кожного покриття, були взяті чотири-шість місць (у центральній зоні).

Рентгенофазний аналіз (XRD) проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-3.0 в монохроматизованому Cu-K_α випромінюванні.

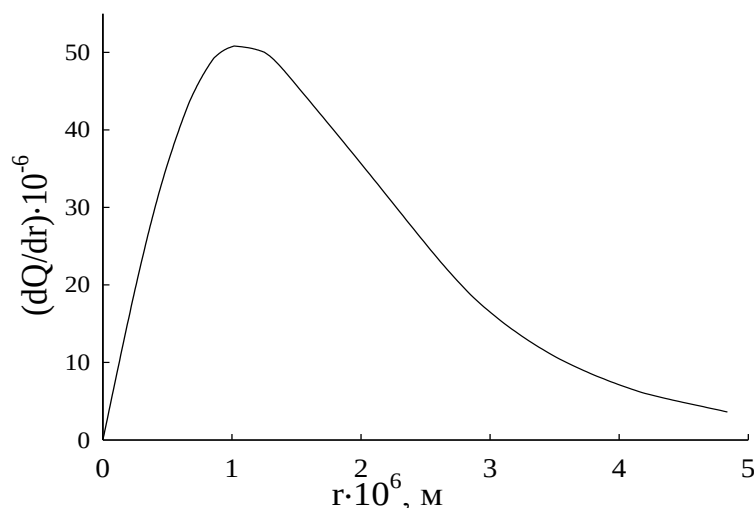
РОЗДІЛ 3

Композиційні електрохімічні покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa), синтезовані із суспензійних електролітів, що містять часточки TiO₂

З літературних даних відомо, що для кристалічної модифікації TiO₂-анатаз притаманна висока фотокаталітична активність [82, 98], у порівнянні з іншими модифікаціями TiO₂. Композиційні покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) синтезували з використанням у якості дисперсної фази порошку TiO₂ (P25 Degussa), із середнім діаметром часточок біля 30 нм, який є сумішшю двох кристалічних модифікацій діоксиду титану (анатаз:рутил = 80:20).

3.1 Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) із суспензійних електролітів з часточками TiO₂

Відомо, що однією з найважливіших характеристик суспензійного електроліту є розмір часточок [3]. Для визначення розміру часточок у електроліті, використовували метод седиментації у гравітаційному полі. На рис. 3.1 представлена диференційна крива розподілу дисперсної фази TiO₂ (P25 Degussa) у розчині 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂. Слід зазначити, що ця крива отримана після витримувannya суспензійного електроліту протягом доби після його приготування. Подальше витримувannya суспензії не приводило до зміни вигляду цієї кривої. Таким чином, отримані дані відповідають квазістаціонарному стану колоїдної системи.



5 г/дм³ TiO₂ (P25 Degussa), pH 1,3, температура 298 К

Рисунок 3.1 – Диференційна крива розподілу частинок дисперсної фази у електроліті отримана методом седиментації в гравітаційному полі

Як видно з отриманої диференційної кривої, дана система є полідисперсною; основна фракція суспензії складається з часточок з найвірогіднішим радіусом ~1 мкм.

Електрохімічний синтез композиційних покриттів проводили за умови безперервного перемішування електроліту магнітною мішалкою (приблизно 60 об/хв). Результати експерименту добре відтворюються за таких умов.

Склад електроліту та умови електролізу зведені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Склад електроліту та режим електролізу при отриманні композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)

Склад електроліту	Умови електроосадження
1,25 М Fe(CH ₃ SO ₃) ₂ 1-10 г/дм ³ TiO ₂ (P25 Degussa) pH 1,3	Температура 298 К Густина струму 5-20 А/дм ² Перемішування за допомогою магнітної мішалки (~60 об/хв) Тривалість осадження ~від 25 до 5 хв

На рис. 3.2 зображені залежності вмісту діоксиду титану в композиційному покритті від катодної густини струму при різному вмісті TiO_2 (P25 Degussa) в електроліті.

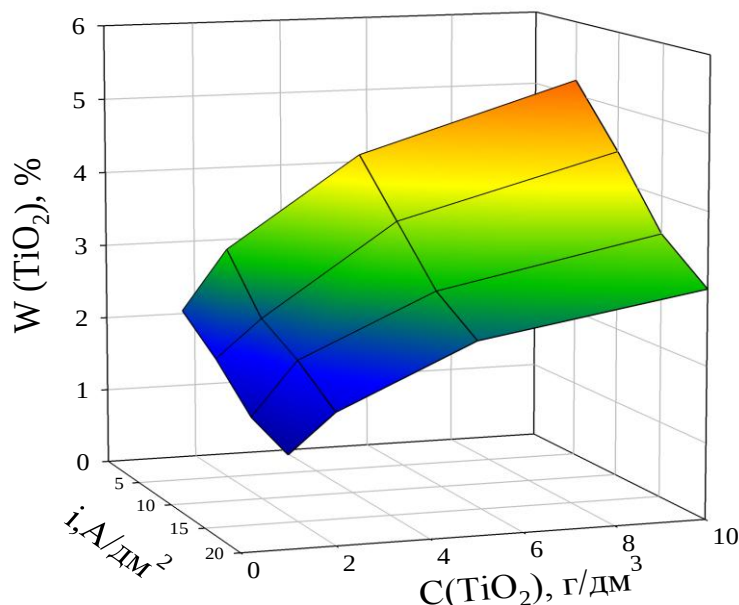


Рисунок 3.2 – Залежності вмісту діоксиду титану в композиційному покритті від катодної густини струму при різному вмісті TiO_2 (P25 Degussa) в електроліті

Як видно з отриманих експериментальних даних (рис. 3.2), при підвищенні катодної густини струму спостерігається зниження вмісту дисперсної фази у покритті. Такі залежності є характерними для багатьох типів КЕП [1, 3–5] і знаходять адекватне пояснення у рамках запропонованих кінетичних моделей електрохімічного синтезу композиційних покриттів [8, 9]. Збільшення концентрації частинок TiO_2 у електроліті має своїм закономірним наслідком підвищення вмісту дисперсної фази у отриманому КЕП. Як видно, спочатку вміст TiO_2 у покритті зі збільшенням концентрації у електроліті змінюється досить стрімко, згодом крива стабілізується у межах граничного значення $\sim 5\%$. Для подальших досліджень були обрані покриття із вмістом дисперсної фази у покритті 2 та 5%.

Відповідно до розвинутих раніше концепцій механізму утворення КЕП [46, 47, 50], одним з найважливіших чинників, що визначає можливість співосадження металевої матриці й дисперсної фази, є характер й інтенсивність взаємодії частинок неметалевої фази і осаджуємого металу. Електрофоретичні дослідження TiO_2 (P25 Degussa), проведені у розведених розчинах метансульфонової кислоти ($\text{pH} \sim 3$), показали, що у кислих середовищах частинки діоксиду титану мають позитивний заряд, що збігається з літературними даними [18]. Очевидно, за рахунок електростатичної взаємодії позитивний заряд поверхні частинок TiO_2 (P25 Degussa) сприяє їх включенню у залізну матрицю, яка при електроосадженні має негативний електричний заряд (потенціал нульового заряду заліза близький до $-0,37 \text{ В}$) [99].

Для опису кінетики електроосадження КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa), була використана модель Гуглієлмі. Рівняння, яке описує співосадження дисперсної фази і металічної матриці має наступний вигляд [40]:

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{Mi_0}{nF\rho_m v_0} e^{(A-B)\eta} \left(\frac{1}{k} + C \right) \quad (3.1)$$

де C – об'ємна частка часточок у суспензії, α – об'ємна частка дисперсної фази у композиційному покритті, M – атомна маса металу, i_0 – струм обміну процесу осадження металу, n – число електронів у рівнянні електрохімічної реакції, F – число Фарадея, ρ_m – густина металу, η – перенапруження електрохімічної реакції осадження металу, A – константа у кінетичному рівнянні електрохімічної реакції $i = i_0 e^{A\eta}$, k – адсорбційний коефіцієнт (константа адсорбційної рівноваги у рівнянні ленгмюрівського типу), B і v_0 – константи, що описують кінетику процесу включення часточок неметалічної фази у композиційне покриття і аналогічні константам A і i_0 для електрохімічного процесу.

У відповідності з рівнянням (3.1), залежності у координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$, отримані при різних катодних густинах струму, представляють собою родину прямих ліній, які при екстраполяції перетинаються на осі абсцис у точці з координатою, що дорівнює $\left(-\frac{1}{k}\right)$.

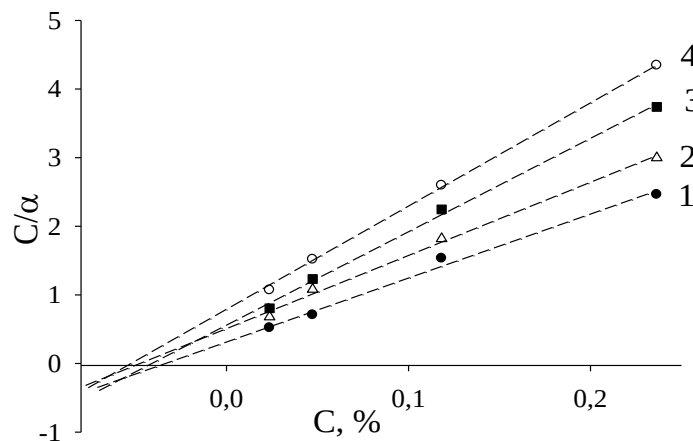


Рисунок 3.3 – Залежності $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ у координатах рівняння Гуглієльмі для електроосадження композиційного покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) при різних густинах струму, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20

Однак, експериментальні дані, отримані при співосадженні заліза з TiO₂ (P25 Degussa), як видно з даних рис. 3.3, не перетинаються в одній точці, отже, рівняння (3.1) не дозволяє адекватно описати експериментальні дані.

Слід взяти до уваги, що кінетична модель електроосадження КЕП, запропонована Гуглієльмі, неодноразово піддавалася уточненню і модифікації. При виведенні основного рівняння, Гуглієльмі нехтував вмістом часточок дисперсної фази у металічній матриці. З урахуванням тієї обставини, що α не є малою величиною, Бахадорманеш і Долаті, спираючись на ключових положеннях теорії Гуглієльмі, запропонували вдосконалену модель [51], для якої основне рівняння має вигляд:

$$\frac{C(1-\alpha)^{(2-B/A)}}{\alpha} = \frac{Mi_0^{B/A}}{nF\rho_m v_0} i^{(1-B/A)} \left(\frac{1}{k} + C \right). \quad (3.2)$$

Логарифмування рівняння (3.2) приводить до наступного виразу:

$$\lg \frac{C(1-\alpha)}{\alpha} = \lg \left(\frac{Mi_0^{B/A}}{nF\rho_m v_0} \right) + \left(1 - \frac{B}{A} \right) \lg \left(\frac{i}{1-\alpha} \right) + \lg \left(\frac{1}{k} + C \right). \quad (3.3)$$

Згідно рівняння (3.3), залежності, побудовані у координатах $\lg \frac{C(1-\alpha)}{\alpha}$, $\lg \frac{i}{1-\alpha}$, мають лінійний вигляд, тангенс кута їх нахилу дозволяє визначити значення $\frac{B}{A}$.

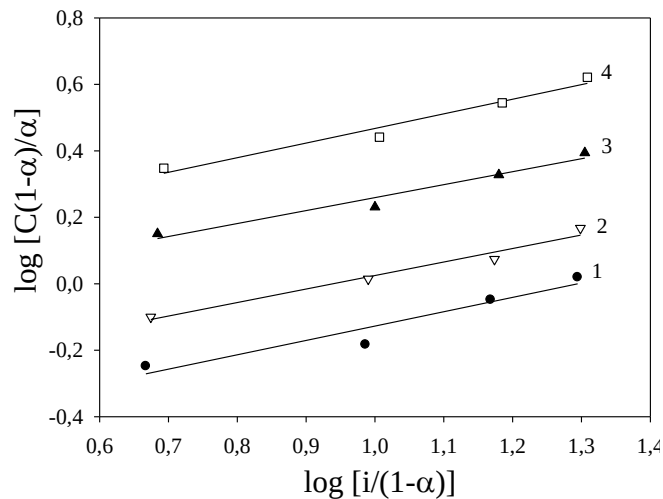


Рисунок 3.4 – Залежності у координатах $\lg \frac{C(1-\alpha)}{\alpha}$, $\lg \frac{i}{1-\alpha}$ при різних густинах струму, г/дм³: (1) – 1; (2) – 2; (3) – 5; (4) – 10

Як видно з рис. 3.4, експериментальні дані по осадженню КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) добре лінеалізуються у даних координатах.

Отримані прямі паралельні у межах похибки експерименту. Це означає, що відношення $\frac{B}{A}$ не залежить від концентрації суспензії та катодної густини

струму, що може слугувати критерієм, що підтверджує адекватність удосконаленої моделі Гуглієльмі отриманим експериментальним даним [51].

Розраховане значення $\frac{B}{A}$ дорівнює 0,583, тобто, $B < A$. Таке співвідношення між B та A означає, що іони Fe(II) , адсорбовані на поверхні часточок діоксиду титану, розряджаються повільніше, ніж іони, які знаходяться в об'ємі електроліту [16], це характерно для систем, у яких значення α знижується при збільшенні катодної густини струму, що узгоджується з отриманими експериментальними даними.

Скориставшись розрахованим значенням $\frac{B}{A}$, можна для різних величин густини струму побудувати графік у координатах $C(1-\alpha)^{(2-B/A)}/\alpha$, C (рис. 3.5), який згідно рівняння (3.2) має представляти собою скупчення прямих ліній, екстраполяція яких на вісь абсцис дозволяє знайти $\left(-\frac{1}{k}\right)$ [17].

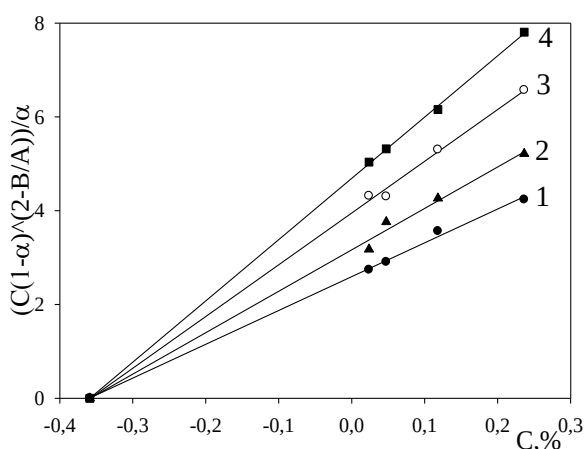


Рисунок 3.5 – Залежності у координатах $C(1-\alpha)^{(2-B/A)}/\alpha$, C для електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO_2 при різних густинах струму, A/дм^2 : (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20

Розрахований адсорбційний коефіцієнт дорівнює $k=2,8$. Примітно, що це менше, ніж значення, що було знайдене раніше для адсорбції TiO_2 - рутила на поверхні осадженого заліза з електроліта такого ж іонного складу ($k=49,8$ [100]). Такі вагомні відмінності, вочевидь, обумовлені тим, що

колоїдно-хімічні характеристики анатаза та рутилу значно різняться між собою. Масовий вміст частинок діоксиду титану (P25 Degussa) у КЕП виявляється значно меншим, ніж у випадку введення у електроліт порошку, який складається виключно з рутилу [100] (при інших рівних умовах).

Виходячи з отриманого значення адсорбційного коефіцієнта k , можна визначити ступінь заповнення поверхні часточками дисперсної фази за рахунок слабкої адсорбції. З цією метою слід скористатися рівнянням Ленгмюра, записаному Гуглієльмі у наступному вигляді [40, 51]:

$$\sigma = \frac{kC}{1+kC}(1-\theta), \quad (3.4)$$

де σ – ступінь заповнення поверхні за рахунок слабкої адсорбції, %;
 θ – ступінь заповнення поверхні за рахунок сильної адсорбції, %.

Умовно приймається [40, 51], що ступінь заповнення сильно адсорбованими часточками (θ) практично співпадає з об'ємною долею дисперсної фази у композиційному покритті (тобто $\theta \approx \alpha$). Результати розрахунків для різних густин струму та концентрації суспензії представлені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Розраховані значення ступеня заповнення поверхні за рахунок сильної та слабкої адсорбції при різній концентрації суспензії

Густина струму, А/дм ²	Концентрація дисперсної фази TiO ₂ (P25 Degussa), об.%							
	0,024		0,047		0,118		0,236	
	σ , %	θ , %	σ , %	θ , %	σ , %	θ , %	σ , %	θ , %
5	5,93	4,20	10,99	5,62	22,87	7,71	35,91	9,26
10	5,97	3,48	11,14	4,37	23,18	6,50	36,59	7,89
15	6,02	5,57	11,20	3,84	23,48	5,26	37,21	6,32
20	6,05	2,21	11,28	3,12	23,66	4,55	37,60	5,44

Ступінь заповнення поверхні слабо адсорбованими часточками діоксиду титану вища, ніж сильно адсорбованими, та збільшується при підвищенні концентрації дисперсної фази у суспензії. Як видно, ступінь заповнення поверхні електроду слабо адсорбованими часточками помітно більша, ніж їх доля, яка і включається у КЕП. З цього виходить, що процес інкорпорації часточок TiO_2 (P25 Degussa) у залізну матрицю контролюється швидкістю переходу слабо адсорбованих часточок у сильно адсорбований стан [31, 40, 51].

3.2 Морфологія, склад, мікроструктура та мікротвердість композиційних покриттів Fe/TiO_2 (P25 Degussa)

Отримані композиційні покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa) представляють собою світло-сірі рівномірні і компактні покриття, що добре зціплені з основою. Товщина цих покриттів може сягати кількох десятків мікрометрів із збереженням доброї адгезії до основи. При цьому швидкість осадження і склад КЕП практично не залежать від тривалості електролізу.

Рисунок 3.6 демонструє типовий вигляд СЕМ зображення КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa), осадженого з метансульфонатного електроліту.

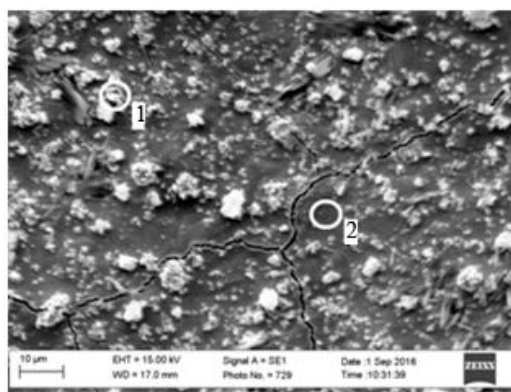
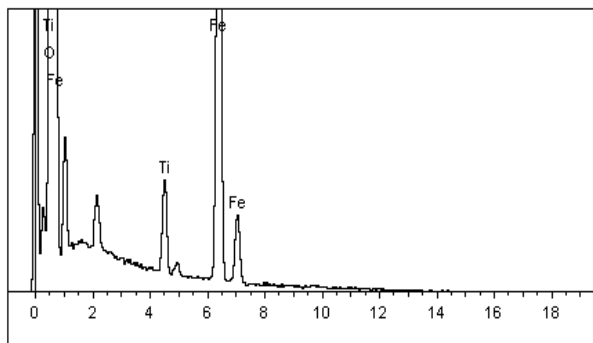


Рисунок 3.6 (А) – СЕМ зображення поверхні покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa) 5% TiO_2

Ділянка 1



Ділянка 2

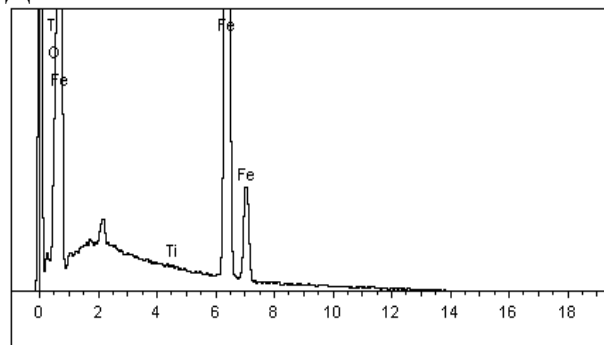


Рисунок 3.6 (Б) – EDX - спектри поверхні покриття

Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 5% TiO₂

Як видно з рисунку 3.6 (А, Б), на поверхні КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa), зустрічаються агломеровані часточки TiO₂, із середнім розміром кілька мікрометрів.

Таблиця 3.3

Хімічний склад покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (мас.%)

на ділянці 1 і 2 на рис. 3.6 (А)

Ділянка	Fe	Ti	O	Інші елементи
1	76,35	5,48	18,17	0,16
2	96,45	0,04	3,37	0,18

Результати EDX показують, що ті ділянки покриття, які відповідають агломерованому TiO₂ на SEM-зображенні, складаються загалом з титану та кисню (таблиця 3.3), відношення Ti до O наближене до типового для стехіометричного складу TiO₂.

Кількість часточок на поверхні покриття збільшується зі збільшенням концентрації часточок у електроліті. Однак, EDX аналіз вказує на те, що невелика кількість Ti (приблизно 1%) може спостерігатися і на ділянках вільних від часточок агломерованого титану. Таким чином, поверхня композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) гетерогенна за своєю

структурою та складом, що може забезпечувати як зростання площі поверхні, так і збільшення кількості активних ділянок поверхні.

Включення часточок TiO_2 (P25 Degussa) у залізну матрицю приводить до помітного збільшення мікротвердості покриттів (рис. 3.7).

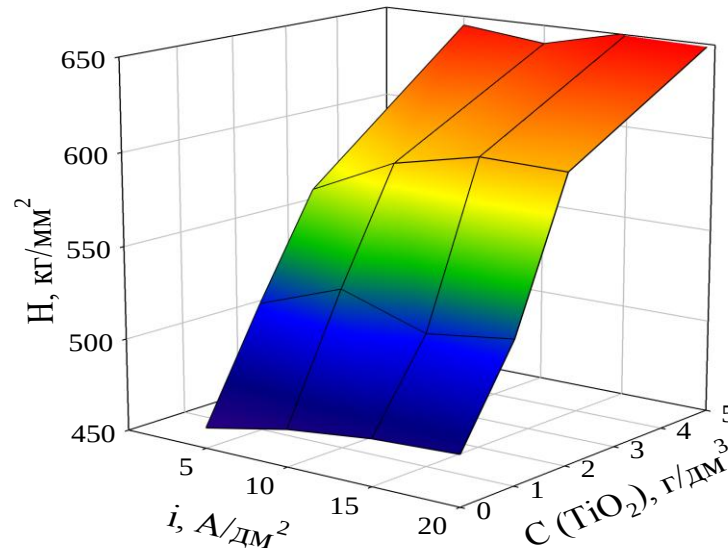


Рисунок 3.7 – Залежність мікротвердості КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) від катодної густини струму та концентрації TiO_2 у суспензії

Збільшення мікротвердості, вочевидь, обумовлене ефектом так званого дисперсійного зміцнення (механізм Орована (Orowan)) [63–65, 101]. Даний механізм пов'язаний з впровадженням до металічної матриці дрібних часточок, які перешкоджають руху дислокацій у матриці, що приводить до збільшення мікротвердості матеріалу. Дисперсійне зміцнення за механізмом Орована може бути виражене наступним чином:

$$\sigma_{\text{Or}} = \frac{2Gb}{\lambda}, \quad (3.5)$$

де σ_{Or} – дисперсійне зміцнення; G та b – модуль зсуву матриці та вектора дислокації Бургера, відповідно, λ – віддаленість дисперсних часток.

3.3 Електрокаталітичні властивості КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa)

Електрокаталітична поведінка покриттів Fe і Fe/TiO₂ (P25 Degussa) оцінювалася за допомогою циклічної вольтамперометрії у 1 М NaOH (рис. 3.8).

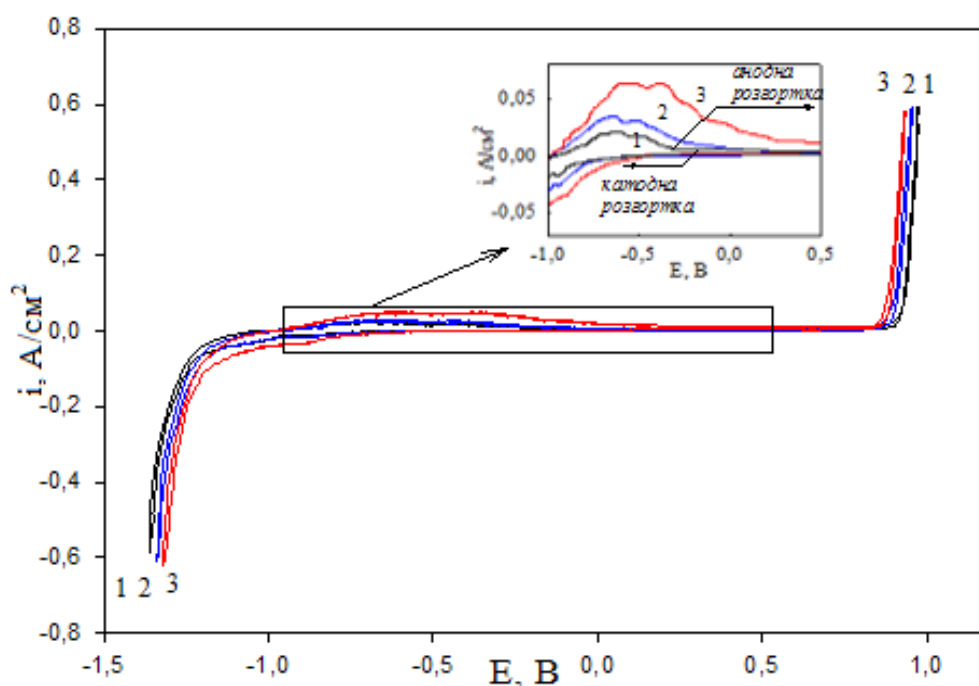


Рисунок 3.8 – Циклічна вольтамперограма для електродів Fe (1), Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (2% TiO₂) (2) та Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂) (3) у 1 М NaOH при 298 К. Швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с

Області потенціалів $E < -1,2$ В і $E > 0,7$ В відповідають реакції виділення водню (РЕВ) та кисню (РЕК) відповідно. Також спостерігається пара нечітких катодних та анодних піків, що характеризуються незворотністю процесу. Оскільки висота цих піків добре корелюється з вмістом TiO₂ (P25 Degussa) у складі композиційного покриття, ми вважаємо, що отримані піки можуть бути пов'язані з процесами відновлення Ti(IV) та окиснення Ti(III) [102].

З отриманої циклічної вольтамперограми видно, що перенапруження для РЕВ та РЕК зменшується з збільшенням вмісту TiO_2 у покритті. Отже, інкорпорація дисперсних частинок титану у залізну матрицю покращує електрокаталітичну активність відносно РЕВ та РЕК.

3.3.1 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення водню

Табелівські залежності для РЕВ, що отримані на електродах Fe та Fe/ TiO_2 (P25 Degussa) представлені на рис. 3.9.

$$\eta = a + b \cdot \log |i|, \quad (3.6)$$

де η – поляризація; i – густина струму, A/cm^2 ; a та b – константи у рівнянні Тафеля.

Струм обміну (i_0) та коефіцієнт перенесення (α) можна розрахувати за формулами:

$$\log i_0 = -\frac{a}{b}, \quad (3.7)$$

$$\alpha = \frac{2,303RT}{bF}, \quad (3.8)$$

де R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж}/\text{K}\cdot\text{моль}$);
 T – температура, (K); F – константа Фарадея ($96487 \text{ Кл}/\text{моль}$).

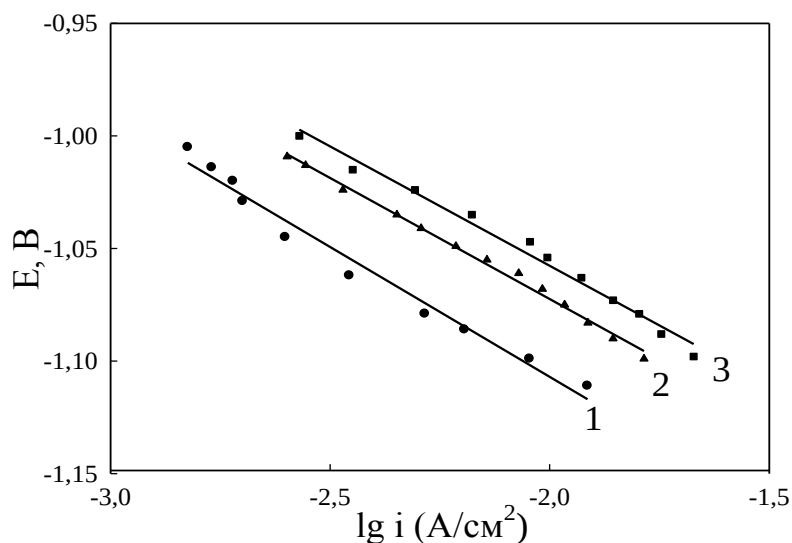


Рисунок 3.9 – Поляризаційні залежності електровиділення водню у 1 М NaOH при 298 К на покриттях (1) – Fe; (2) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (2% TiO₂); (3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂)

Отримані поляризаційні криві добре лінеалізуються у координатах Тафеля. Обчислені тафелевські константи для РЕВ наведені у таблиці 3.4.

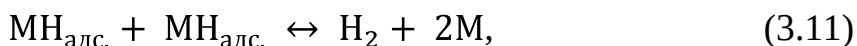
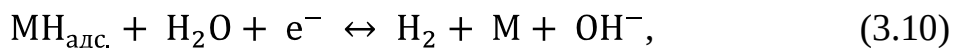
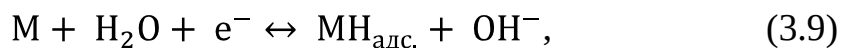
Таблиця 3.4

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕВ

Електрод	a, В	b, В	α	$i_0, \text{A/cm}^2$
Fe	-0,528	-0,115	0,51	$2,56 \cdot 10^{-5}$
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)(2% TiO ₂)	-0,488	-0,108	0,55	$3,03 \cdot 10^{-5}$
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)(5% TiO ₂)	-0,467	-0,106	0,56	$3,93 \cdot 10^{-5}$

Як впливає з отриманих даних, для РЕВ у ряду електродних матеріалів Fe, Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (2% TiO₂), Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂) при зростанні вмісту діоксиду титану спостерігається зсув поляризаційної кривої у бік більш позитивних потенціалів (зменшення абсолютного значення константи a, тобто швидкість реакції електровиділення водню зростає. При цьому величина тафелевської

константи b суттєво не змінюється. Механізм РЕВ у лужних розчинах на металах родини феруму включає в себе комбінацію трьох елементарних стадій – двох електрохімічних і однієї хімічної [4]:



де $MH_{\text{адс.}}$ – атом гідрогену, адсорбований на поверхні металу.

Знайдене значення константи b , що виявилось близьким до $-0,12$ В, свідчить, напевне, на користь того, що РЕВ відбувається за механізмом Фольмера-Гейровського (Volmer-Heyrovsky) [103, 104] (тобто уповільнений розряд з наступною електрохімічною десорбцією водневих атомів). Додаткову інформацію про електрокаталітичну поведінку композиційних покриттів Fe та Fe/TiO₂ (P25 Degussa), ми отримали з хроноамперметричних кривих (рис. 3.10).

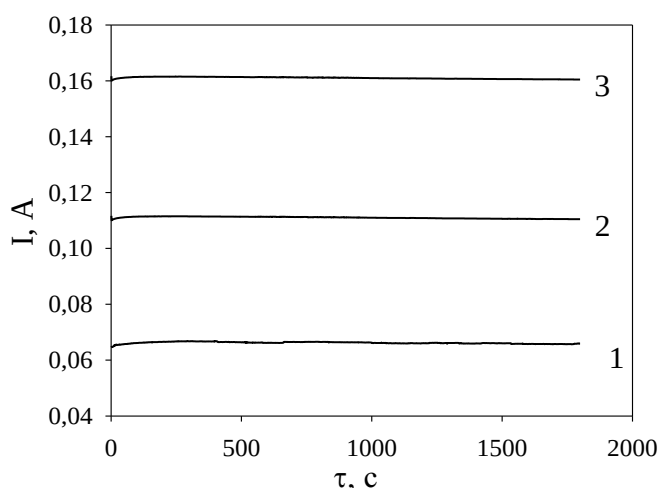


Рисунок 3.10 – Хроноамперметричні залежності РЕВ для покриттів (1) Fe, (2) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (2% TiO₂); (3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂), при електродному потенціалі $E = - 1.25$ В. Площа електроду 1 см^2

З рис. 3.10 добре видно, що сила струму РЕВ збільшується в наступній послідовності: Fe, Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 2% TiO₂ та 5% TiO₂, при однаковому потенціалі електродів. Це підтверджує висновок, що введення коллоїдних частинок титану в металеву матрицю, осаджених із метансульфонатного електроліту, призводить до збільшення електрокаталітичної активності по відношенню до РЕВ. Крім того, отримані дані сили струму практично не змінюється з часом, що демонструє стабільну електрокаталітичну активність [105].

Для отримання більш вичерпних даних про кінетику РЕВ, ми використовували метод електродної імпедансної спектроскопії (EIS). Цей метод є дуже чутливим та інформативним для вивчення електродних реакцій [106]. EIS дає можливість отримати надійні та детальні результати для розуміння кінетики проходження різних видів електрохімічних процесів на електродах. Раніше EIS успішно застосовувався для вивчення електрокаталітичної активності різних металів, сплавів і композитів, у тому числі по відношенню до РЕВ [105, 107].

На рисунку 3.11 представлені спектри імпедансу, де точками зображені експериментальні дані, а безперервні лінії отримують за допомогою підстроювання кривих, використовуючи еквівалентну схему, показану на рисунку 3.12. Розраховані кінетичні параметри представлені у таблиці 3.5. Діаграми Найквіста були отримані як при стаціонарному потенціалі, так і при різних значеннях поляризації (-100 мВ, -200 мВ, -300 мВ) для «чистого» покриття Fe та для композитів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (Рис. 3.11).

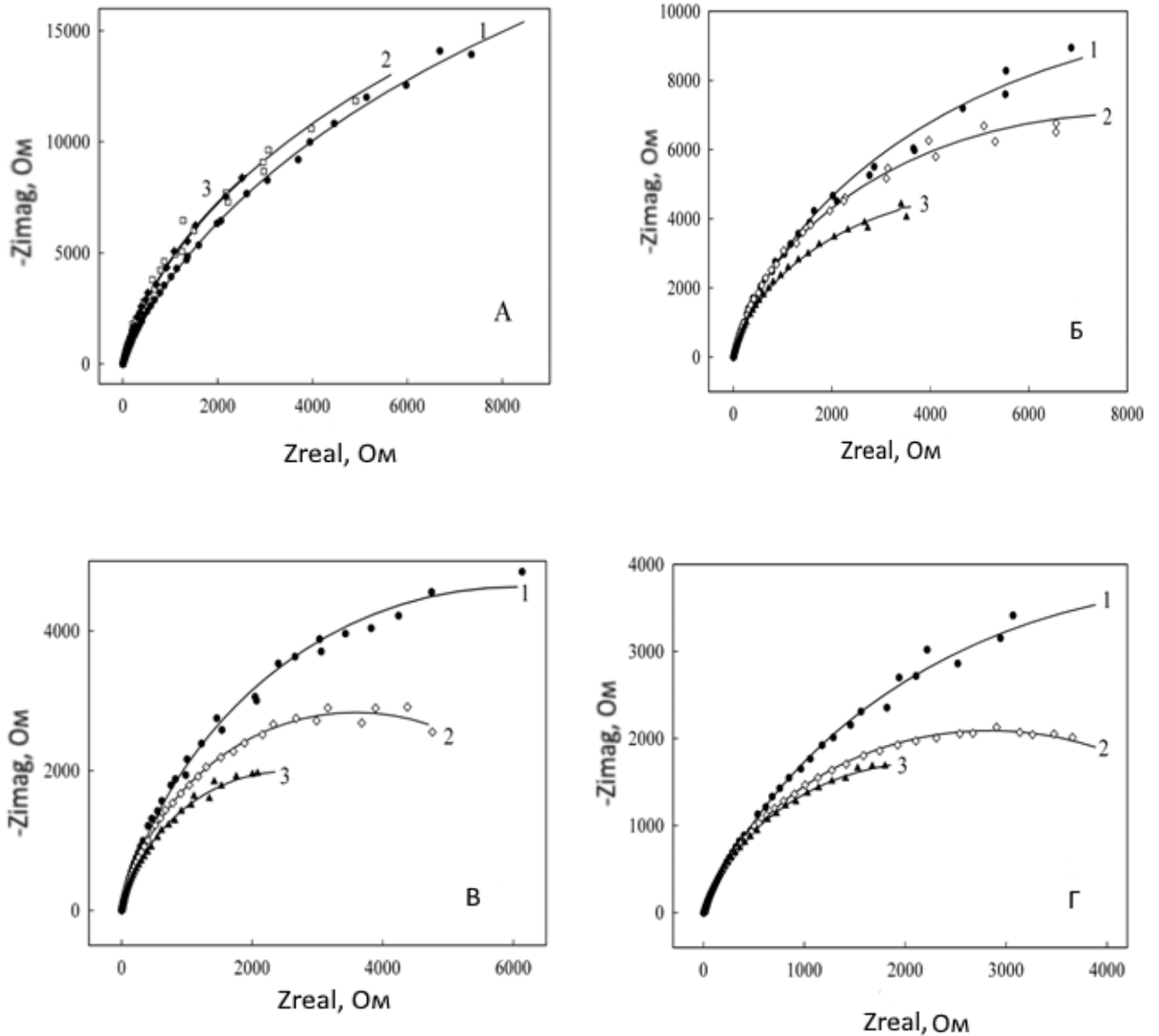


Рисунок 3.11 – Діаграми Найквіста для (1) Fe, (2, 3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 2% та 5% TiO₂ відповідно у 1 М NaOH, при (А) $\eta=0$ мВ, (Б) $\eta=-100$ мВ, (В) $\eta=-200$ мВ, (Г) $\eta=-300$ мВ.

Площа електроду 1 см²

Діаграми Найквіста виглядають як дещо деформовані півкола, що вказує на те, що РЕВ контролюється стадією перенесення заряду [108]. Викривленість, асиметричність півкола на окремих ділянках говорить про неоднорідність поверхні електродів. Це явище теоретично може бути описане так званим елементом постійної фази (CPE) [109]. Враховуючи всі ці

міркування, ми обираємо схему електричного еквіваленту (рис. 3.12), що містить:

- поляризаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct});
- елемент постійної фази, що характеризує систему «твердий електрод/розчин» (CPE);
- омичний опір розчину (R_s).

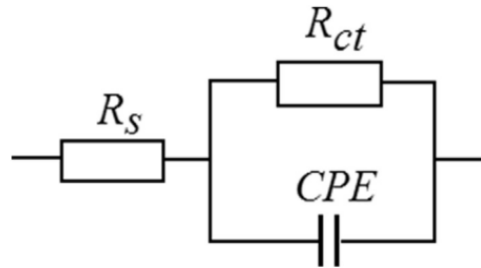


Рисунок 3.12 – Еквівалентна електрична схема для моделювання реакцій на межі поділу твердий електрод/розчин

Поляризаційний опір процесу переносу заряду (R_{ct}) визначається наступним чином [106]:

$$R_{ct} = \lim_{\omega \rightarrow 0} R(Z_f), \quad (3.12)$$

де $R(Z_f)$ – це реальна частина комплексу фарадеевського імпедансу Z_f , що відповідає нульовій частоті.

Імпеданс елементу постійної фази може бути визначений за формулою:

$$Z_{CPE} = Q(j\omega)^n -1, \quad (3.13)$$

де Q – константа, $j = \sqrt{-1}$; $\omega = 2\pi f$ – кутова швидкість у рад/сек, f – частота, Гц та n – безрозмірний емпіричний показник, що характеризує неоднорідність поверхні. Показник n приймає значення в діапазоні від 0,5

(пористий електрод) до 1 (ідеально плоский електрод, тобто ідеальний конденсатор) [110]. Впровадження елементів постійної фази у схеми електричних еквівалентів пов'язане з неоднорідністю поверхні електродів [109].

Параметри електрохімічного імпедансу, виміряні при стаціонарному потенціалі для чистого Fe та композиційного покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) з різним вмістом титану, дуже близькі (у першому наближенні лінії на рис. 3.11 А накладаються). Проте, різниця в електрохімічній поведінці між Fe і Fe/TiO₂ (P25 Degussa) стає цілком очевидною, коли катодний струм проходить через електрод, тобто коли $\eta \neq 0$ (рис. 3.11 Б-Г).

Зменшення поляризації (R_{ct}) при стаціонарному потенціалі може бути пов'язане зі зменшенням енергії активації процесу перенесення заряду [106]. При інших рівних умовах, значення R_{ct} зменшується з збільшенням вмісту TiO₂ у КЕП. Це підтверджує, що включення часточок TiO₂ (P25 Degussa) в залізню матрицю призводить до підвищення електрокаталітичних властивостей по відношенню до РЕВ.

Значення Q часто зв'язані з площею поверхні електроду, доступною для катодної реакції [110]. Порівнюючи значення Q для Fe та КЕП, можна зробити висновок, що композити Fe/TiO₂ (P25 Degussa) мають більш розвинену поверхню, ніж чисті залізні покриття. Проте, слід зазначити, що значення Q визначаються не тільки середньою ємністю подвійного шару, але й псевдо-ємністю, яка може бути набагато більшою. Тому визначення реальної площі поверхні твердих електродів на основі вимірювань Q є дуже складною проблемою (Трасатті, Петрій (Trasatti, Petri)) [111]. Таким чином, слід враховувати факт шорсткості поверхні на основі значень Q . Крім того, значення параметра n збільшуються з збільшенням вмісту TiO₂ (P25 Degussa) у композитах (табл. 3.5); це вказує на підвищення ступеня неоднорідності електроду [109].

Таблиця 3.5

Розраховані електрохімічні параметри імпедансу для РЕВ для
електродів Fe та Fe/TiO₂ (P25 Degussa)

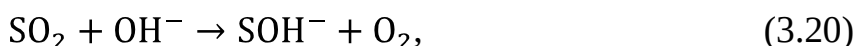
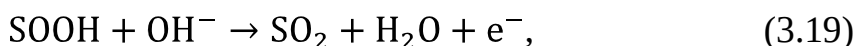
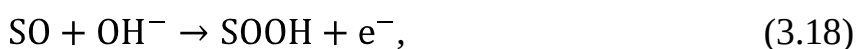
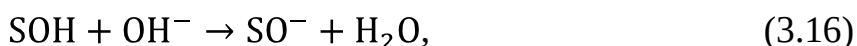
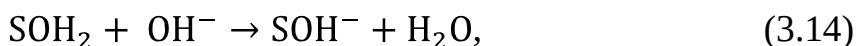
Електрод	Поляризація	R_s , Ом	R_{ct} (кОм·см ²)	$Q \cdot 10^3$ (Ом ⁻¹ с ⁿ см ⁻²)	n
Fe	0	2,36	55,60	582,0	0,881
	-100 мВ	2,20	23,03	803,2	0,880
	-200 мВ	2,12	12,06	828,0	0,834
	-300 мВ	2,37	10,52	1186,0	0,782
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) (2% TiO ₂)	0	2,28	57,51	841,0	0,913
	-100 мВ	2,28	16,18	853,0	0,911
	-200 мВ	2,26	7,17	992,0	0,852
	-300 мВ	2,26	5,67	1252,1	0,809
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) (5% TiO ₂)	0	2,28	57,98	1417,3	0,916
	-100 мВ	2,31	11,10	1425,0	0,895
	-200 мВ	2,25	5,08	2253,5	0,846
	-300 мВ	2,26	4,52	2789,2	0,832

Підсумовуючи результати вольтамперометричних досліджень та ЕІС, ми прийшли до висновку, що активних ділянок на поверхні, з підвищеними каталітичними властивостями, повинно бути основним фактором, який впливає на активність КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) по відношенню до РЕВ. Раніше Жерлотка (Gierlotka) та ін. [112] показали, що збільшення швидкості РЕВ на композиті Ni-P-TiO₂ може бути безпосередньо пов'язане з наявністю TiO₂ та/або окисно-відновних форм Ti₂O₃-TiOH, що підсилюють електрокаталітичний вплив на РЕВ. Ми вважаємо, що один і той же механізм посилення електрокаталітичного ефекту може бути також застосований до Fe/TiO₂-композиційних покриттів. Зростання концентрації активних ділянок на поверхні покриття пов'язано з підвищенням вмісту TiO₂ (P25 Degussa) у електрокаталізаторах, що і призводить до подальшого поліпшення електрокаталітичної активності.

3.3.2 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення кисню

Хоча ця робота не була спрямована на вивчення електрохімічної поведінки КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) у потенційному діапазоні РЕК, ми вважаємо за потрібне оцінити електрокаталітичну активність композитів для РЕК. Такі дані можуть представляти інтерес для розробки нових матеріалів для виробництва водню та кисню.

Ділянки Тафеля для РЕК (рис. 3.13), що виникають на Fe та Fe/TiO₂ (P25 Degussa) покриттях, виглядають більш складними, ніж у РЕВ (рис. 3.9). Дві ділянки з різними Тафелевськими нахилами характерні для РЕК на залізі у лужних середовищах, аналогічні результати були отримані у ряді робіт [113, 114]. Відповідно до сучасних концепцій, розроблених в дослідженнях [113, 114], механізм РЕК на залізних електродах, описується наступною реакційною послідовністю:



де *S* позначає поверхневу аква-групу, що приєднана оксигеновим місточком до гідратованої поверхні оксиду феруму. Ця група відіграє роль активного каталітичного центру [113, 114].

У цитованих роботах доведено, що за не дуже великої анодної поляризації швидкість визначальною стадією може бути реакція (3.18) при цьому тафелівський нахил близький до 0,04 В. При більш високих анодних потенціалах відбувається зміна контролю швидкості: швидкість визначальною стадією стає утворення поверхневих комплексів SO (реакція (3.16)), що приводить до збільшення нахилу поляризаційних залежностей до 0,12 В. При цьому на поляризаційних кривих виникає злом (дві ділянки з різними нахилами). Очевидно, що отримані нами експериментальні дані добре узгоджуються із запропонованим у літературі механізмом.

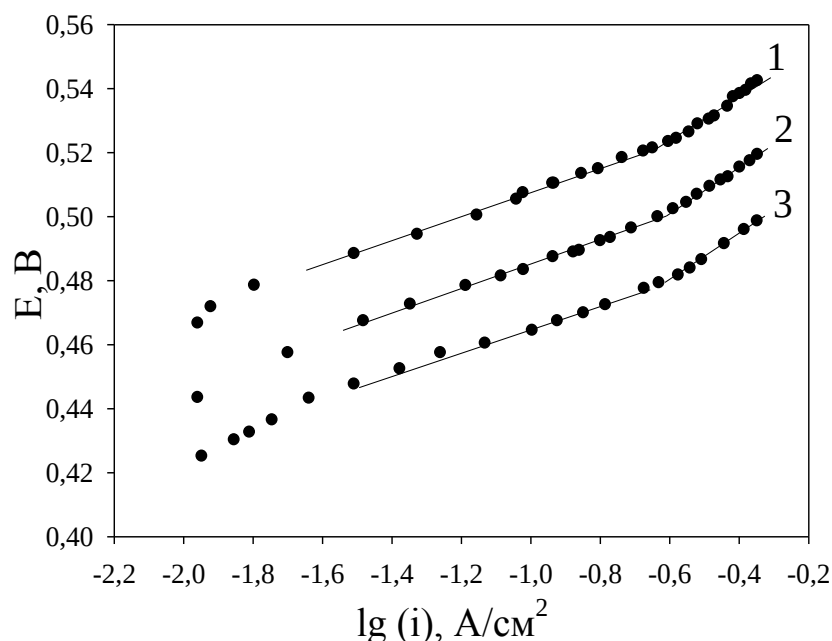


Рисунок 3.13 – Поляризаційні залежності електровиділення кисню у 1 М NaOH при 298 К на покриттях (1) – Fe;
(2) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (2% TiO₂);
(3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂)

Обчислені для двох різних тафелівських ділянок коефіцієнти перенесення анодної реакції (b) та струми обміну реакції виділення кисню наведені у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕК

Електрод	Ділянка невеликих густин струму			Ділянка високих густин струму				
	a, В	b, В	$i_0, \text{A/cm}^2$	a, В	b, В	β	$i_0, \text{A/cm}^2$	$\eta_{250}, \text{В}$
Fe	0,549	0,042	$0,64 \cdot 10^{-13}$	0,584	0,119	0,49	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,52
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) (2% TiO ₂)	0,525	0,041	$1,09 \cdot 10^{-13}$	0,562	0,118	0,50	$1,84 \cdot 10^{-5}$	0,50
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) (5% TiO ₂)	0,504	0,039	$1,02 \cdot 10^{-13}$	0,540	0,116	0,51	$2,29 \cdot 10^{-5}$	0,48

Зазначимо, що для ділянки невеликих густин струму коефіцієнти перенесення не розраховували, оскільки згідно з розвинутими кінетичними моделями [115], відповідний тафелевський нахил не включає в себе безпосередньо ці величини.

Той факт, що при впровадженні TiO₂ (P25 Degussa) у залізну матрицю коефіцієнт перенесення (на ділянці високих поляризацій) не змінюється, що вказує на збереження при цьому механізму реакції електрохімічного виділення кисню. Як видно, у ряду електродних матеріалів Fe, Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 2% TiO₂ та 5% TiO₂, тобто при зростанні вмісту діоксиду титану в композиційному покритті, спостерігається зростання струму обміну, отже електрокаталітична активність щодо РЕК підвищується.

На хроноамперометричних залежностях (рис. 3.14) видно, що сила струму практично не змінюється з часом, що демонструє стабільну електрокаталітичну активність електродів. При чому, зі зростанням вмісту діоксиду титану в композиційному покритті, спостерігається зростання сили струму, отже електрокаталітична активність щодо РЕК підвищується.

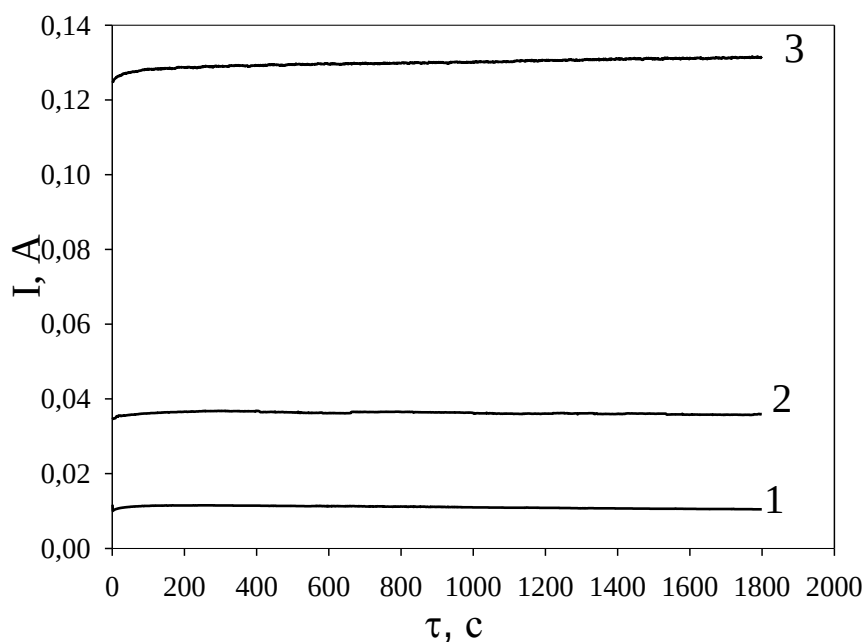


Рисунок 3.14 – Хроноампероматричні залежності РЕК для покриттів (1) Fe, (2) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (2% TiO₂); (3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂), при електродному потенціалі $E = + 0,9$ В.

Площа електроду 1 см²

Отримані експериментальні дані свідчать про помітне прискорення РЕВ і РЕК у середовищі 1 М NaOH при інкорпорації частинок TiO₂ (P25 Degussa) до залізної матриці, електроосадженої з метансульфонатного розчину. Механізми цих складних електрохімічних процесів, очевидно, розрізняються, однак спільною їх рисою є необхідність утворення на електродній поверхні деяких активних адсорбційних центрів. Хоча на даному етапі важко зробити конкретні висновки щодо природи та концентрації таких адсорбційних центрів на поверхні композиту Fe/TiO₂ (P25 Degussa), все ж можна припустити, що спостережений каталітичний ефект пов'язаний зі зростанням кількості поверхневих активних адсорбційних центрів, на яких реалізуються окремі стадії електрохімічних процесів [116].

Крім того, прискорення електрохімічного процесу на композиті, що містить діоксид титану, може бути наслідком виникнення редокс- системи $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{TiOOH}$ [117]. Справді, як зазначав Трасатті [111], існування

різноманітних редокс-систем на оксидних матеріалах сприяє підвищенню їх електрокаталітичної активності.

Отже, електрохімічно осаджений композит Fe/TiO₂ (P25 Degussa) у лужному середовищі проявляє підвищену електрокаталітичну активність (у порівнянні із залізним покриттям) щодо реакції електровиділення водню та кисню. Отже, його можна рекомендувати для виготовлення як катодів, так і анодів у нових високоефективних електролізерах для розкладу води.

3.4 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)

Фотокаталітичну активність КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) оцінювали за зміною константи швидкості реакції деколоризації барвника метилового оранжевого у лужному середовищі.

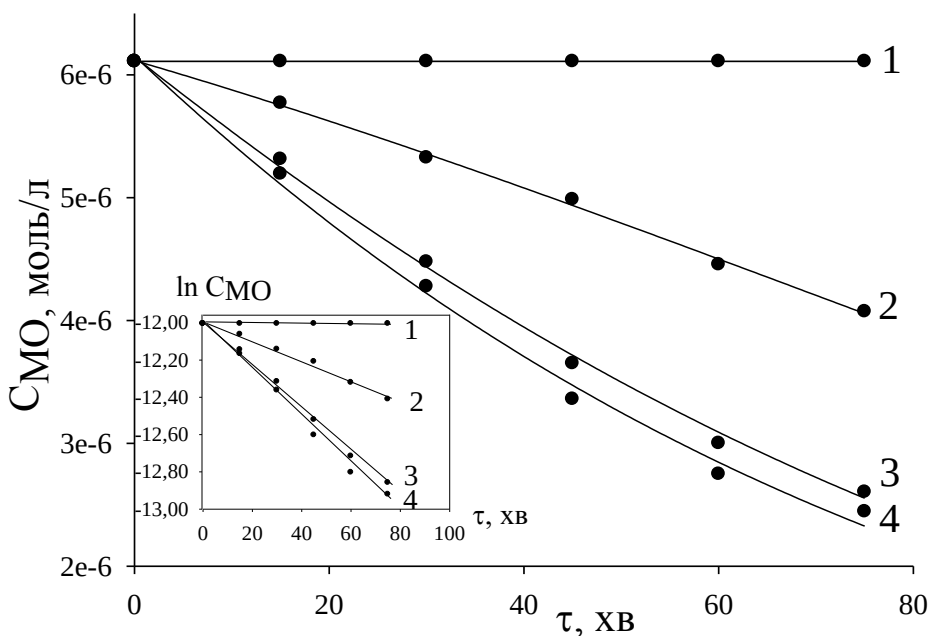


Рисунок 3.15 – Кінетичні криві розкладання метилового оранжевого у 0,1 М NaOH від часу: (1) у темноті; (2) під дією УФ-випромінювання за відсутності каталізатора; (3, 4) під дією УФ-випромінювання за присутності каталізатора КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 2 та 5% TiO₂ відповідно

За відсутності ультрафіолетового опромінення барвник метиловий оранжевий у водному розчині самовільно не піддається розкладанню (крива 1, рис. 3.15). При УФ-опроміненні розчину МО як за присутності каталізатора, так і у присутності електроосадженого Fe (без впровадження часточок TiO_2), спостерігається лише фотоліз барвника (рис. 3.15, крива 2 для обох випадків). За наявності каталізаторів Fe/ TiO_2 (P25 Degussa), розкладання МО суттєво прискорюється, що свідчить про фотокаталітичний ефект (рис. 3.15, криві 3, 4).

Кінетичні криві для процесу фотохімічної деструкції добре випрямляється у координатах "логарифм концентрації, час" (див. рис. 3.15), що свідчить про псевдоперший порядок реакції (3.21):

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (3.21)$$

де C – концентрація барвника у відповідний час t ; C_0 – початкова концентрація барвника; k – константа швидкості.

Для наочності формальні константи швидкості розкладу метилового оранжевого, обчислені на підставі визначення тангенсів кутів нахилу залежностей "логарифм концентрації МО, час", зведені у табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника МО

Каталізатор	Константа швидкості, хв^{-1}
Без каталізатору	0,0054
Fe/ TiO_2 (P25 Degussa) 2%	0,0120
Fe/ TiO_2 (P25 Degussa) 5%	0,0135

Зазначимо, що при збільшенні вмісту TiO_2 у покритті, фотокаталітична активність підвищується.

У роботі [100] оцінювали фотокаталітичні властивості КЕП на основі заліза, в якому у якості дисперсної фази використовували TiO_2 виключно

модифікації рутил. Константа швидкості деколоризації МО на Fe/TiO_2 (рутил) значно менше, у порівнянні з КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) за інших рівних умов. Таким чином, фотокаталітична активність покриттів заліза з TiO_2 (P25 Degussa), що містить переважно анатаз, суттєво вища. У літературі неодноразово відзначалося, що фотокаталітична кативність анатазу, як правило, вище, аніж у рутилу [98].

Висновки до розділу 3

1. Показано, що вміст дисперсної фази в композиційному покритті збільшується при зменшенні густини струму і при зростанні концентрації TiO_2 (P25 Degussa) у електроліті. Кінетика осадження дисперсної фази у металічну матрицю адекватно описується удосконаленою моделлю Гугліельмі.

2. При впровадженні частинок TiO_2 (P25 Degussa) в залізну матрицю спостерігається збільшення мікротвердості покриттів.

3. Оцінені електрокаталітичні властивості КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) по відношенню до реакцій виділення водню і кисню (РЕВ і РЕК) у лужному розчині.

4. Показано, що КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) проявляє помітну фотокаталітичну активність стосовно реакції деколоризації барвника метилового оранжевого у водному розчині під дією УФ-випромінювання. Константа швидкості деколоризації барвника збільшується зі зростанням концентрації TiO_2 (P25 Degussa) у покритті.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в [118–132].

РОЗДІЛ 4

Композиційні електрохімічні покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) модифіковані захисною плівкою CeO₂

КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) проявляють помітну фотокаталітичну активність по відношенню до реакції розкладання барвника метилового оранжевого (МО) у водному розчині під дією УФ-випромінювання. Проте, при контакті з середовищем, що містить воду, залізна матриця легко піддається корозії. Саме тому експериментальні дослідження фотокаталітичного розкладання метилового оранжевого були проведені нами у лужному середовищі (0,1 М NaOH), що дозволяло ефективно запобігти корозійному руйнуванню заліза внаслідок його пасивації. Але такий склад модельного забрудненого електроліту суттєво відрізняється від реальних промислових середовищ. Отже, для того, щоб використовувати запропоновані Fe/TiO₂ (P25 Degussa) фотокаталізатори при очищенні водних розчинів від органічних забруднювачів, слід суттєво підвищити корозійну стійкість залізної матриці.

На наш погляд, перспективним шляхом вирішення цієї проблеми може бути нанесення на поверхню покриттів захисного шару оксиду церію [133–138]. Передбачалось, що цей метод захисту істотно не впливатиме на каталітичну активність покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Для отримання оксидно-церієвих шарів, металеву поверхню (сталь тощо) піддають катодній обробці у розчині, що містить іони Ce(III). У результаті електровиділення водню та можливих інших катодних реакцій у приелектродному шарі відбувається генерування гідроксид-іонів, що приводить до гідролізу іонів церію, формування плівки його гідроксидних та оксидних сполук [138].

Доцільним було визначити можливість синтезу захисної оксидно-церієвої плівки на поверхні гальванопокриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa), а також

оцінити корозійну стійкість та фотокаталітичні властивості синтезованих композиційних каталізаторів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂.

4.1 Закономірності осадження плівки CeO₂ на поверхню КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa)

При катодній обробці композиційного покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) у метансульфонатному електроліті протягом приблизно перших 30-50 секунд після ввімкнення електричного струму спостерігається зсув потенціалу у бік негативних величин (рис. 4.1, крива 1), що може бути пов'язано із зміною концентрації компонентів у приелектродній зоні та формуванням стаціонарного дифузійного шару.

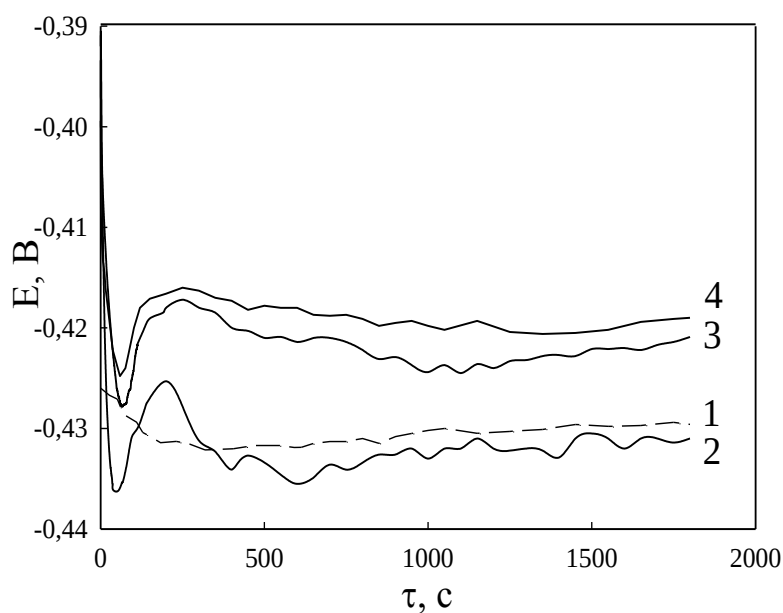
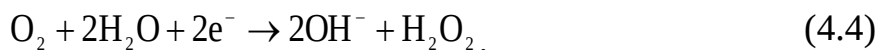
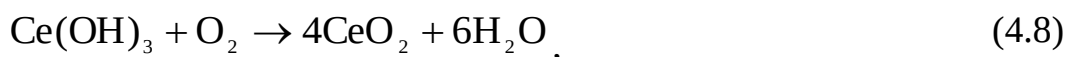
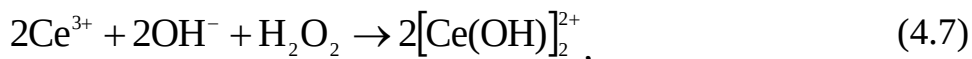


Рисунок 4.1 – Хронопотенціограми процесу катодної обробки композиційного гальванопокриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂) у метансульфонатних розчинах (1) за відсутності іонів Ce(III); (2, 3, 4) що містять 0,5 М Ce(III) при густині струму: (1, 2) 0,1 А/дм², (3) 0,05 А/дм², (4) 0,025 А/дм²

Вочевидь, такий характер хронопотенціограм пов'язаний з перебігом процесів електровиділення водню та електровідновлення молекулярного кисню, розчиненого в електроліті:



Вигляд хронопотенціограм змінюється при введенні у метансульфонатний електроліт іонів церію(III) (див. рис. 4.1, криві 2-4). На початковому етапі (приблизно 50 с) спостерігається зсув потенціалу у бік негативних величин. Далі, на інтервалі часу $\sim 100\text{-}200$ с після початку електролізу, відбувається зростання потенціалу. Цей ефект можна пояснити на підставі літературних даних [137, 138], згідно з якими внаслідок локального зростання рН у приелектродному шарі за рахунок протікання реакцій (4.1)-(4.4), на поверхні електроду відбуваються процеси гідроксоутворення та подальшого окиснення іонів церію(III) з утворенням плівки діоксиду церію:



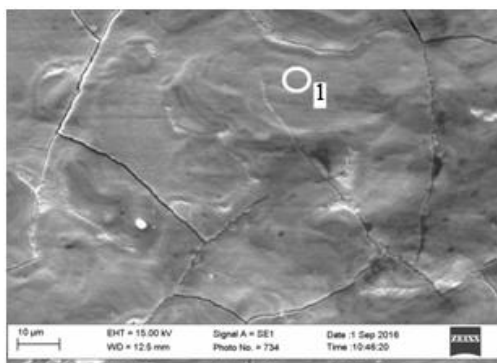
Приблизно через 400 секунд після ввімкнення струму досягається квазістаціонарний стан. З отриманих даних видно (див. рис. 4.1, криві 2-4), що при підвищенні катодної густини струму спостерігається очевидне зростання катодної поляризації.

При катодній модифікації поверхні сталі у нітратних розчинах [138] також спостерігається помітне збільшення катодної поляризації у початкові моменти електролізу, але без чітко вираженого піку, як у метансульфонатних електролітах. Втім, стабілізація величини катодного потенціалу у нітратних розчинах також досягається приблизно через 300-400 с після початку електролізу [138], що узгоджується з даними, отриманими нами для метансульфонатних розчинів.

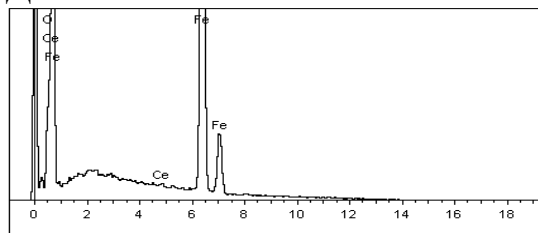
На рисунку 4.2 представлені SEM зображення покриттів Fe, та Fe/TiO₂ (P25 Degussa), на які нанесено плівку CeO₂.

Зміни морфології поверхні після нанесення плівки CeO₂ не спостерігається, ця особливість може бути пов'язана з дуже малою товщиною отриманої плівки. Дійсно, гравіметричні вимірювання не показують жодного збільшення ваги зразків, навіть після 30 хвилин електрохімічної обробки у розчині метансульфонату церію(III). Якщо взяти до уваги чутливість використовуваних аналітичних вагів ($5 \cdot 10^{-5}$ г), щільність CeO₂ (7,65 г/см³) [139] та площу поверхні зразка (1 см²), то ми можемо легко оцінити максимально можливу товщину плівки оксиду церію, яка близька до 60-70 нм. Осадження плівки CeO₂ нанорозмірної товщини розглядається в ряді публікацій [134–139].

Хоча СЕМ зображення не відображали жодних змін у морфології поверхні покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) після осадження плівки, але за допомогою EDX, наявність CeO₂ була підтверджена. У таблиці 4.1 наведені результати EDX, для отримання яких, обирали кілька ділянок на поверхні покриття, які позначені на рис. 4.2.

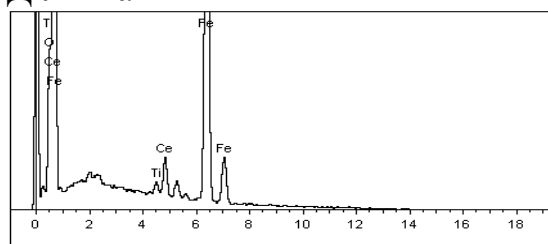
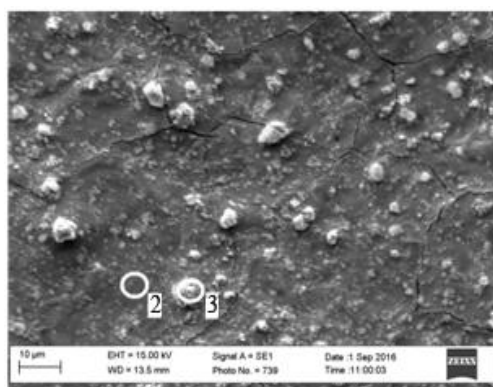


Ділянка 1

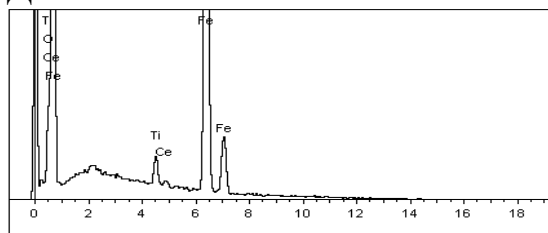


А

Ділянка 2

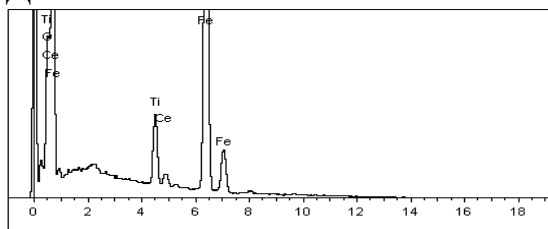
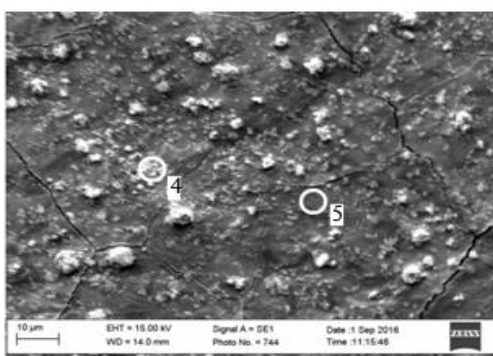


Ділянка 3

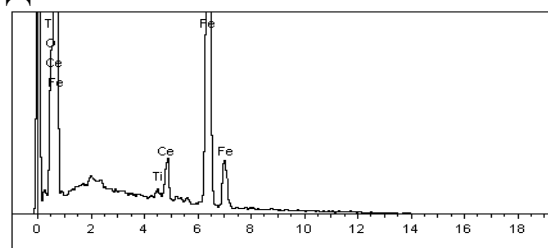


Б

Ділянка 4



Ділянка 5



В

Рисунок 4.2 – СЕМ зображення та EDX - спектри покриттів Fe/CeO_2 ($0,025 \text{ A}/\text{дм}^2$) (А); Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 (5% TiO_2) з плівкою CeO_2 , осадженої при $0,025 \text{ A}/\text{дм}^2$ (Б) та $0,1 \text{ A}/\text{дм}^2$ (В)

Таблиця 4.1

Хімічний склад покриття у точках на рис. 4.2

Елемент	Вміст, мас. %				
	1	2	3	4	5
O	4,36	61,16	14,04	65,51	12,20
Ti	-	12,87	1,52	7,55	1,01
Fe	94,66	25,33	83,14	26,32	85,53
Ce	0,98	0,64	1,30	0,62	1,26

При катодній обробці у розчинах, що містять метансульфонат церію(III) при густинах струму $\sim 0,3 \text{ А/дм}^2$ та вище утворюються крихкі об'ємні шари оксиду церію світло-жовтого кольору, які осипаються з поверхні електрода. Тому для формування компактних, добре зціплених з основою захисних шарів діоксиду церію, катодна густина струму не повинна перевищувати $0,3 \text{ А/дм}^2$. Аналогічні результати були отримані і для нітратних електролітів у дослідженні [134].

Хімічні процеси (4.5)-(4.9) напевне протікають на електродній поверхні не тільки протягом перших кількох десятків секунд після початку електролізу, коли на хронопотенцогамі формується мінімум, але і продовжують протікати на електроді після стабілізації потенціалу. Відтворювані результати при формуванні захисних плівок вдається досягти при тривалості обробки не менше 600 с. Подальше збільшення часу електролізу не впливає на характеристики отримуваних оксидно-церієвих шарів.

Слід зазначити, що деякі з вказаних хімічних процесів можуть протікати у приелектродному шарі не тільки під час електролізу, але й після вимкнення струму і подальшого висушування покриття у потоці гарячого повітря (реакції (4.8), (4.9)).

4.2 Корозійно-електрохімічні властивості покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa), модифікованих плівкою CeO₂

Для оцінки впливу катодної модифікації поверхні композиційних гальванопокриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) плівкою діоксида церію були проведені корозійні випробування зразків у агресивному середовищі 3% розчині NaCl при кімнатній температурі. Було показано, що при експозиції у вказаному середовищі тривалістю 1 годину, частка поверхні, вкритої осередками корозійного руйнування ("червона корозія"), складає ~90% для Fe/TiO₂ (P25 Degussa) та ~10% для зразків Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂.

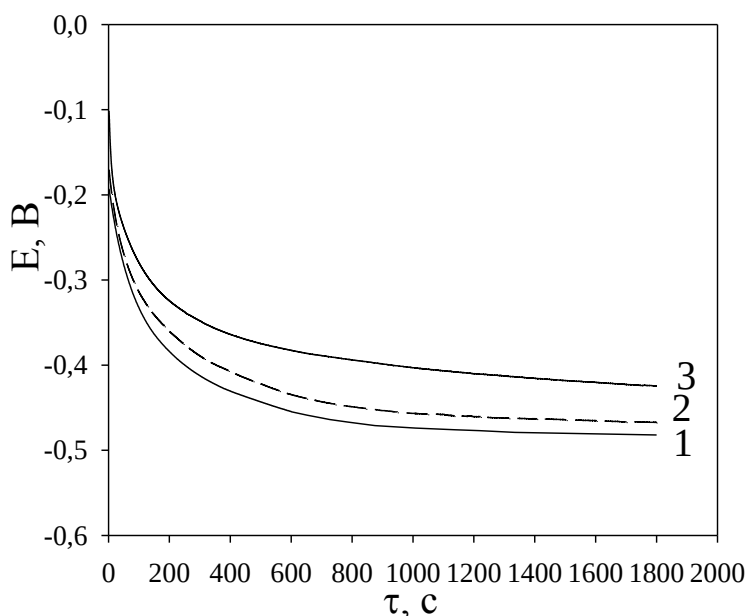


Рисунок 4.3 – Зміна стаціонарного корозійного потенціалу у 3% NaCl.

(1) – Fe, (2) Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂),

(3) Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ (5% TiO₂)

Тривалість катодної обробки 1800 с, катодна густина струму 0,1 А/дм²

Після занурення зразків у розчин 3% NaCl, корозійний потенціал зсувається у бік негативних значень і через 800-1000 с досягає стаціонарного значення (рис. 4.3). Стаціонарний корозійний потенціал покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ приблизно на 75 мВ більший, ніж потенціал "чистого"

залізного покриття, та приблизно на 50 мВ більший, ніж потенціал КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Все це вказує на підвищення корозійної стійкості у результаті нанесення тонкого шару плівки CeO₂ на поверхню композиційного покриття.

Для з'ясування причин підвищення корозійної стійкості, були отримані вольтамперограми, що характеризують електрохімічну поведінку досліджуваних покриттів у 3% NaCl (рис. 4.4).

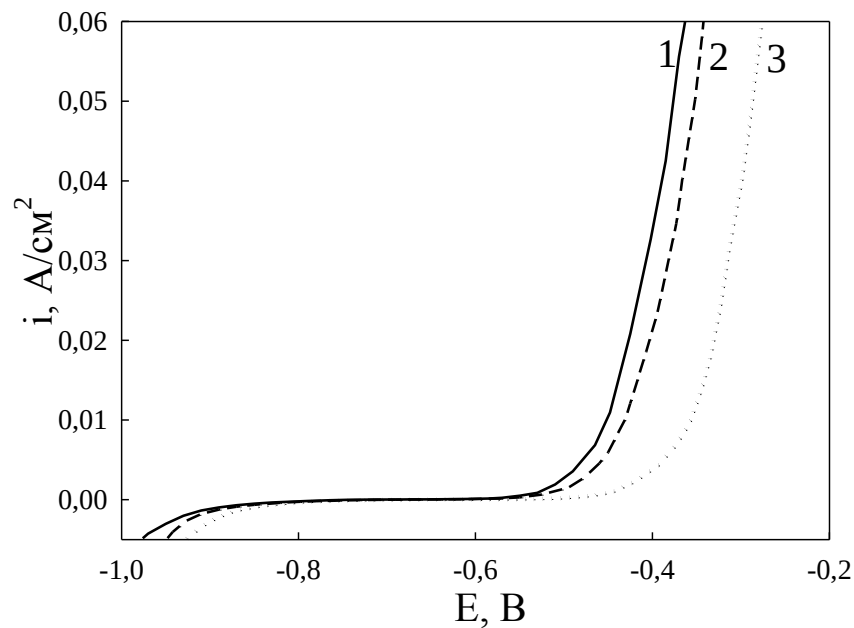


Рисунок 4.4 – Вольтамперограми покриттів у середовищі 3% NaCl. (1) Fe, (2) Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂), (3) Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ (5% TiO₂)

Як видно, хвиля анодного струму, що відповідає анодному розчиненню заліза, зсувається у бік позитивних потенціалів при переході від "чистого" залізного покриття (крива 1 на рис. 4.4) до композита (крива 2). Це означає, що композиційне покриття має більш високу корозійну стійкість у порівнянні з металевою матрицею, що пов'язано, напевне, з частковим блокуванням поверхні металу колоїдними частинками TiO₂ (P25 Degussa).

Нанесення на покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) плівки діоксиду церію приводить до помітного зростання анодної поляризації розчинення заліза (див. рис. 4.4, крива 3). Вольтамперограми були отримані при невеликій швидкості розгортки потенціалу (5 мВ/с), тому їх можна розглядати як квазістаціонарні і обробляти у напівлогарифмічних координатах рівняння Тафеля (рис. 4.5), що дозволяє обчислити тафелевські нахили та струми корозії (табл. 4.2).

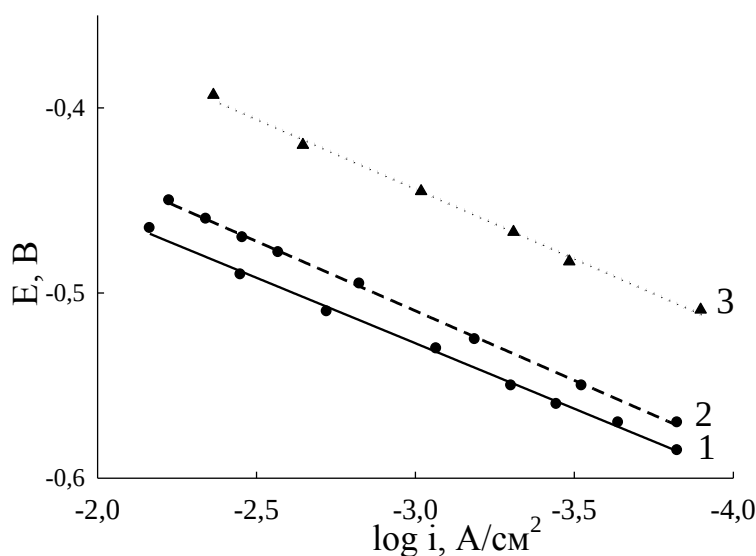


Рисунок 4.5 – Поляризаційні залежності у 3% NaCl при 298 К на покриттях

(1) – Fe; (2) Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂),

(3) Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ (5% TiO₂)

Таблиця 4.2

Параметри анодного розчинення покриттів у 3% розчині NaCl

Електрод	b_a , В	E_{cor} , В	i_{cor} , мА/см ²	Z, %
Fe	0,071	0,455	10,47	–
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	0,075	0,435	10,09	3,6
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)/CeO ₂	0,075	0,387	5,89	43,7

Примітка: b_a – тафелевський нахил анодного розчинення заліза, E_{cor} – корозійний потенціал, i_{cor} – струм корозії; Z – ступінь ефективності гальмування корозії.

Ступінь ефективності гальмування корозії (Z), була розрахована наступним чином:

$$Z = \frac{i_{cor,0} - i_{cor}}{i_{cor,0}} \cdot 100\%, \quad (4.10)$$

де $i_{cor,0}$ та i_{cor} – струм корозії «чистого» заліза та композиційного покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa), мА/см² (з або без модифікації плівкою CeO₂) відповідно.

У таблиці 4.2 видно, що тафелевські нахили реакції анодного розчинення заліза практично не змінюються при співосажденні композита та після модифікації поверхні шаром діоксиду церію. Включення часточок діоксиду титану у матриці заліза викликає лише незначний вплив на збільшення корозійної стійкості ($Z=3,6\%$). У той же час, модифікація поверхні композитів плівкою CeO₂ призводить до значного підвищення корозійної стійкості покриттів ($Z=43,7\%$).

З отриманих даних можна припустити, що використання покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ можливе в середовищах менш агресивних ніж розчин 3% NaCl, при pH~5-8.

4.2.1 Визначення корозійно-електрохімічних властивостей покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ методом електродного імпедансу

Для отримання більш вичерпних даних про кінетику процесу корозії, ми використовували метод електродної імпедансної спектроскопії.

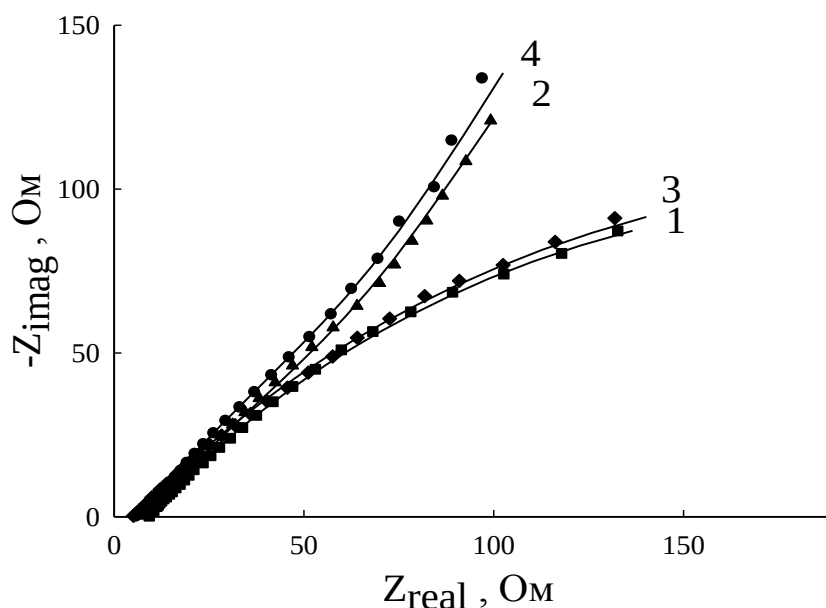


Рисунок 4.6 – Діаграми Найквіста для електродів: (1) Fe, (2) і Fe/CeO₂, (3) Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂), (4) Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ (5% TiO₂) у розчині 3% NaCl при 298 К. Площа електроду 1 см²

Діаграми Найквіста для покриттів «чистого» Fe та Fe/TiO₂ (P25 Degussa), не вкритих плівкою CeO₂, виглядають як звичайні півкола, що вказує на те, що електрохімічна реакція контролюється ступенем перенесення заряду і виникає на неоднорідній поверхні [139].

Діаграми Найквіста, що були отримані для покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ мають більш складний вигляд. Окрім півкола на більш високих частотах, електрохімічні спектри імпедансу демонструють дифузійну поведінку при низьких частотах, що вказує на імпеданс Варбурга [136]. Таким чином, можна зробити висновок, що значення імпедансу, виміряні у діапазоні високих частот, відповідали лише поверхневим характеристикам корозійної матриці Fe, тоді як плівка CeO₂ утворює тонкий пасивний бар'єрний шар, який відповідає за дифузійну поведінку і призводить до опору Варбурга при низьких частотах [136].

Еквівалентна схема, яка була підібрана для опису корозійної поведінки покриттів, не модифікованих плівкою CeO_2 зображена на рис. 3.13. Схема на рис. 4.7 використовується для опису корозійної поведінки покриттів, модифікованих плівкою CeO_2 , яка додатково містить граничний імпеданс Варбурга, який визначається наступним рівнянням [140]:

$$W_c = Y_W j\omega^{-1/2} \coth B j\omega^{1/2} \quad (4.11)$$

де Y_W – фактор пропорційності, $B = \delta/D^{1/2}$, δ – товщина дифузного шару та D – коефіцієнт дифузії.

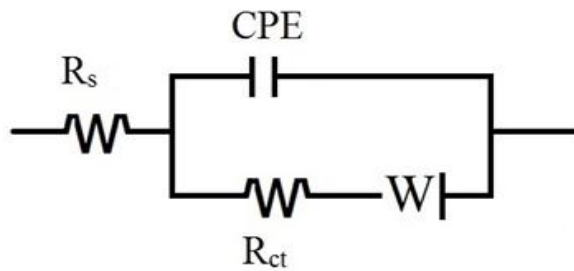


Рисунок 4.7 – Еквівалентна схема, яка описує систему електрод/розчин для покриттів Fe/CeO_2 і Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2

Розраховані кінетичні параметри зведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Розраховані параметри електродного імпедансу

Електрод	R_s , Ом	R_{ct} , Ом·см ²	$Q \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ с ⁿ см ⁻²	n	$Y_W \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ с ^{1/2}	$B \cdot 10^3$, с ^{1/2}
Fe	9,74	354,1	25,6	0,603	-	-
Fe/ CeO_2	8,01	587,9	24,7	0,583	284,4	52,7
Fe/ TiO_2 (P25 Degussa)	5,43	443,6	21,38	0,569	-	-
Fe/ TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2	6,31	611,6	27,15	0,605	224,1	80,3

Як видно з таблиці 4.3, значення параметра n значно менше одиниці, що означає відносно високий рівень неоднорідності поверхні електроду [139] і, в загальному випадку, може сприяти його каталітичній ефективності.

У еквівалентній схемі, значення R_{ct} можна розглядати як параметр, який може визначати корозійну стійкість покриття загалом. Введення частинок TiO_2 (P25 Degussa) у залізну матрицю призводить до певного покращення корозійної стійкості. Однак, електроосадження плівки CeO_2 , значно впливає на значення показника R_{ct} як для "чистих" покриттів Fe, так і для Fe/ TiO_2 (P25 Degussa). Всі ці результати повністю узгоджуються з результатами вольтамперометричних досліджень та вимірювань стаціонарного потенціалу, які вказують на те, що модифікація поверхні покриттів плівкою значно покращує корозійну стійкість.

Варіювання густиною струму катодної обробки композиційних покриттів у розчині метансульфонату церію(III) практично не впливає на характеристики їхньої корозійно-електрохімічної поведінки. Це добре узгоджується з наведеними вище даними про незалежність хімічного складу поверхні від густини струму.

4.3 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/ TiO_2 (P25 Degussa), модифікованих плівкою CeO_2

Фотокаталітична активність композиційних покриттів Fe/ TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 була оцінена шляхом вивчення кінетики розкладання барвників метилового оранжевого та метиленового синього у нейтральному середовищі. Кінетичні криві процесу знебарвлення МО представлені на рис. 4.8.

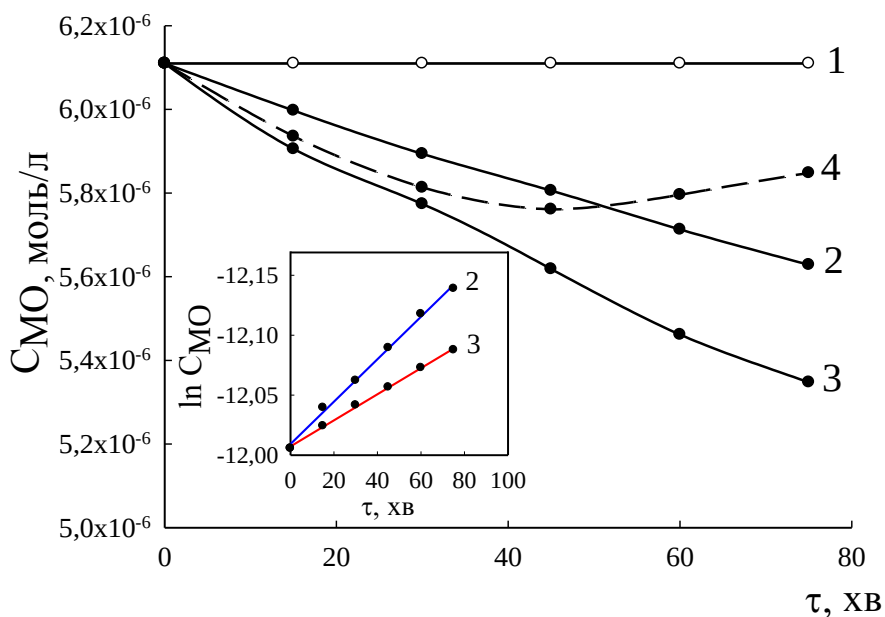


Рисунок 4.8 – Кінетичні криві розкладання метилового оранжевого у нейтральному середовищі: (1) без УФ-випромінювання; (2) під дією УФ-випромінювання без каталізатора; (3) під дією УФ-випромінювання в присутності Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 (5% TiO_2); (4) під дією УФ-випромінювання в присутності Fe/TiO_2 (P25 Degussa) (5% TiO_2)

З отриманих даних (рис. 4.8), випливає, що за відсутності УФ-випромінювання барвник МО самовільно не розкладається. Опромінювання розчину ультрафіолетовими променями призводить до фотолітичної деструкції барвника (рис. 4.8, крива 2). Кінетична крива для процесу фотохімічної деструкції добре випрямляється у координатах "логарифм концентрації, час" (див. рис. 4.8), що свідчить про псевдоперший порядок реакції (3.21).

Фотохімічне розкладання МО суттєво прискорюється у присутності каталізатора Fe/TiO_2 (P25 Degussa), модифікованого CeO_2 (рис. 4.8, крива 3). Константи швидкості процесу деколоризації барвника МО у нейтральному середовищі наведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника МО

Каталізатор	Константа швидкості, хв^{-1}
Без каталізатору	0,0011
Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2	0,0018

У експериментах, де у ролі гетерогенного фотокаталізатору був використаний композит Fe/TiO_2 (P25 Degussa) без модифікації діоксидом церію (рис. 4.8, крива 4), показано, що для перших ~ 10 - 15 хвилин після початку фотодеструкції кінетична крива розкладання МО практично збігається з кривою 3 на рис. 4.8. Це означає, що діоксидно-церієва плівка не впливає на фотокаталітичну активність каталізатора. Однак, через ~ 15 хвилин після занурення композиту Fe/TiO_2 (P25 Degussa) у розчин МО спостерігається інтенсивне корозійне руйнування залізної матриці, що веде до накопичення продуктів корозії Fe у вигляді інтенсивно забарвленого гідрозолу Fe(OH)_3 , що викривлює результати вимірювання оптичної густини. Крім того, продукти корозії заліза швидко накопичуються у вигляді шару іржі на поверхні композиту, що, очевидно, перешкоджає його використанню у ролі фотокаталізатора. При використанні фотокаталізатора з захисною діоксидно-церієвою плівкою утворення продуктів корозії не спостерігалось протягом щонайменше тижня експозиції у розчині, при цьому зберігалась висока фотокаталітична активність композита. Також було показано, що плівка діоксиду церію не проявляє фотокаталітичних властивостей. Для цього проведено експеримент з використанням покриття Fe/CeO_2 . Отримана при цьому кінетична крива співпадає з кривою фотолізу (рис. 4.8, крива 2).

Слід зауважити, що кінетичні криві, отримані для композиційних фотокаталізаторів Fe/TiO_2 (P25 Degussa) з плівкою CeO_2 , яка синтезована при різних густинах струму ($0,25$ і 1 мА/см^2), співпадають.

Якщо порівняти початкові сегменти кривих 2 і 4 на рис. 4.8, де продукти корозії незміненої поверхні Fe/TiO_2 (P25 Degussa) не сильно впливають на результати спектральних вимірювань, то можна побачити, що ці сегменти кривих практично збігаються. Це означає, що обробка катода в розчинах метанусульфонату церію(III) не впливає на фотокаталітичну активність покриттів.

Доцільним було розглянути як поводить себе покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 у реакції фотокаталітичного розкладання барвника метилового оранжевого у лужному розчині, в якому залізо не кородує, і, отже, продукти корозії не завадять спектральним вимірюванням. На рис 4.9 представлені кінетичні криві розкладання барвника метилового оранжевого під дією ультрафіолетового опромінення в 0,1 М розчині NaOH у присутності фотокаталізаторів Fe/TiO_2 (P25 Degussa) і Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 .

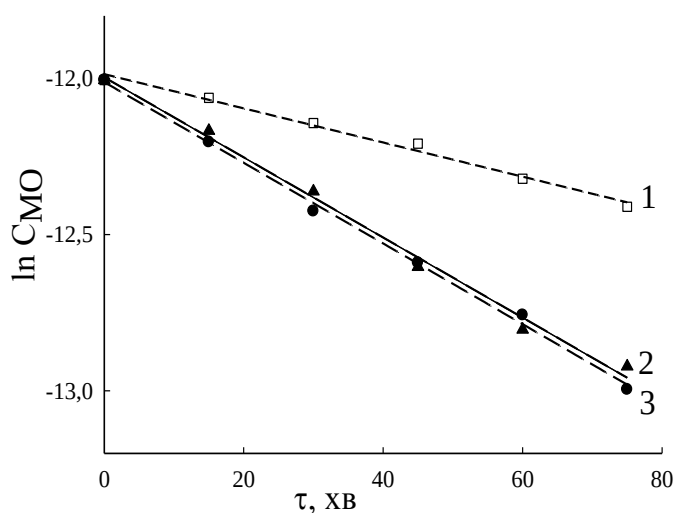


Рисунок 4.9 – Кінетичні криві розкладання барвника МО в (0,1 М NaOH) під дією УФ опромінення: (1) без фотокаталізатора, (2) Fe/TiO_2 (P25 Degussa) (5% TiO_2), (3) Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 (5% TiO_2)

У координатах $\ln C$ від τ ці лінії практично збігаються. Розрахована константа швидкості деколоризації барвника дорівнює $0,0135 \text{ хв}^{-1}$.

Результати фотолізу МО наведені для порівняння, константа швидкості дорівнює $0,0054 \text{ хв}^{-1}$.

З отриманих даних видно, що швидкість фотолізу та фотокаталітичного розкладання барвника зростають при більш високих значеннях рН, при інших рівних умовах. Згідно з посиланням [85], підвищена фотокаталітична ефективність TiO_2 (P25 Degussa) при високих значеннях рН, головним чином, пояснюється збільшенням щільності адсорбційних центрів TiO^+ , а не збільшенням генерації $\text{OH}^\bullet$ радикалів, утворених взаємодією OH^- з позитивною діркою у напівпровіднику. Електроосадження плівок CeO_2 на поверхні композитів Fe/TiO_2 (P25 Degussa) не впливає на фотокаталітичну активність як у лужних розчинах, так і в розчинах, близьких до нейтральних значень рН.

Авторами [85] розглядався процес деколоризації різних барвників у присутності TiO_2 , під дією УФ-віпромінювання, у тому числі метиленового синього (МС). Цей барвник є нестабільним у лужному середовищі, тому використовувати його з каталізатором Fe/TiO_2 (P25 Degussa) не було змоги. Оскільки нанесення плівки CeO_2 підвищує корозійну стійкість покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa), з'явилась можливість оцінити ефективність каталізатору по відношенню до реакції деколоризації барвника метиленового синього у нейтральному середовищі.

На рис. 4.10 представлена зміна концентрації метиленового синього в залежності від часу опромінення. Кінетика фотокаталітичної деструкції МС відповідає псеводопершому порядку реакції.

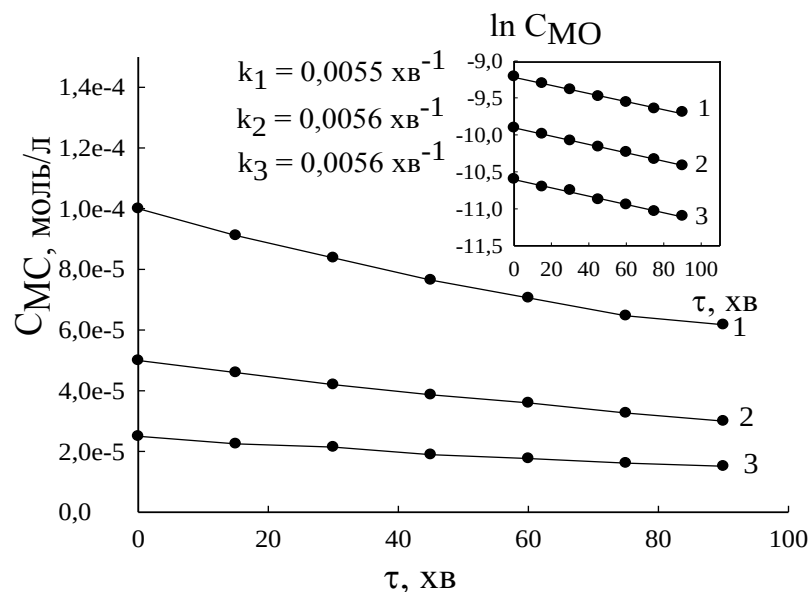


Рисунок 4.10 – Кінетичні криві фотокаталітичного розкладання при різних вихідних концентраціях розчину барвника МС у присутності каталізатору Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ (5% TiO₂)

Розраховане значення константи швидкості деколоризації барвника МС становить $0,0056 \text{ хв}^{-1}$, незалежно від початкової концентрації барвника, що характерно для псевдопершого порядку реакції [141].

Добре відомо, що ефективність фотокаталітичних матеріалів TiO₂ (P25 Degussa) може бути покращена шляхом допіювання TiO₂ іншими елементами, включаючи церій [142]. Проте, ми не виявили фотокаталітичну активність на ділянці видимого світла, ані поліпшення фотокаталітичних властивостей, на ділянці УФ-світла при використанні покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) з плівкою CeO₂. Ми вважаємо, що нанесення покриттів CeO₂ не призводить до модифікування TiO₂ іонами Ce(III), напевне через те, що катодна обробка виконуються після синтезу часточок TiO₂ і, отже, не може змінити його хімічний склад, кристалічну та електронну структуру [142].

Висновки до розділу 4

1. Показано, що катодна модифікація залізної матриці композиту Fe/TiO₂ плівкою CeO₂ дозволяє суттєво підвищити його корозійну стійкість, у результаті чого стає можливим використовувати модифіковані покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ у ролі фотокаталізаторів при очищенні водних розчинів від органічних забруднювачів.

2. Оцінена фотокаталітична активність композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ на прикладі реакції фотохімічного розкладання барвників метилового оранжевого та метиленового синього під дією УФ-випромінювання у нейтральному та лужному розчині.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в [143–145].

РОЗДІЛ 5

Композиційні електрохімічні покриття Fe/TiO₂ (Sol) та Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺), синтезовані з електролітів, в які введений золь TiO₂

У попередніх розділах розглядалися КЕП Fe/TiO₂, для синтезу яких використовували TiO₂ у вигляді порошку (P25 Degussa). Існує альтернативний спосіб одержання TiO₂ для електроосадження КЕП, який полягає у синтезі гідрозолу титан(IV) діоксиду (TiO₂ (Sol)) шляхом гідролізу розчинів алкоксидів титану [146] та подальшому введенні його у метансульфонатний електроліт залізнення. Використання такого способу у випадку композиційних покриттів Ni/TiO₂ [147], дозволило покращити характеристики покриттів, оскільки введення частинок титан(IV) діоксиду у вигляді саме золу, а не агрегатованого порошку дозволяє запобігти коагуляції та флокуляції дисперсної фази і сприяє впровадженню у металеву матрицю частинок нанорозмірного, а не субмікронного масштабу. Крім того, у ході синтезу золу TiO₂ з'являється можливість керованого впливу на структуру та властивості частинок титан(IV) діоксиду шляхом мікромодифікації різними іонними та молекулярними добавками [147], що дозволяє гнучко керувати каталітичними характеристиками утворюваної дисперсної фази. Найчастіше у якості модифікуючої добавки до золу TiO₂ застосовують іони Ag⁺ [146–149].

Враховуючи вищезазначене, доцільним було встановити закономірності електроосадження наноструктурованого КЕП Fe/TiO₂ (Sol), з використанням синтезованого золу TiO₂, у тому числі за умов його мікромодифікації іонами Ag⁺, а також фото- і електрокаталітичні характеристики синтезованих покриттів.

5.1 Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol) і Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺)

Розподіл частинок у колоїдному електроліті за розміром визначали методом динамічного розсіювання світла рис. 5.1.

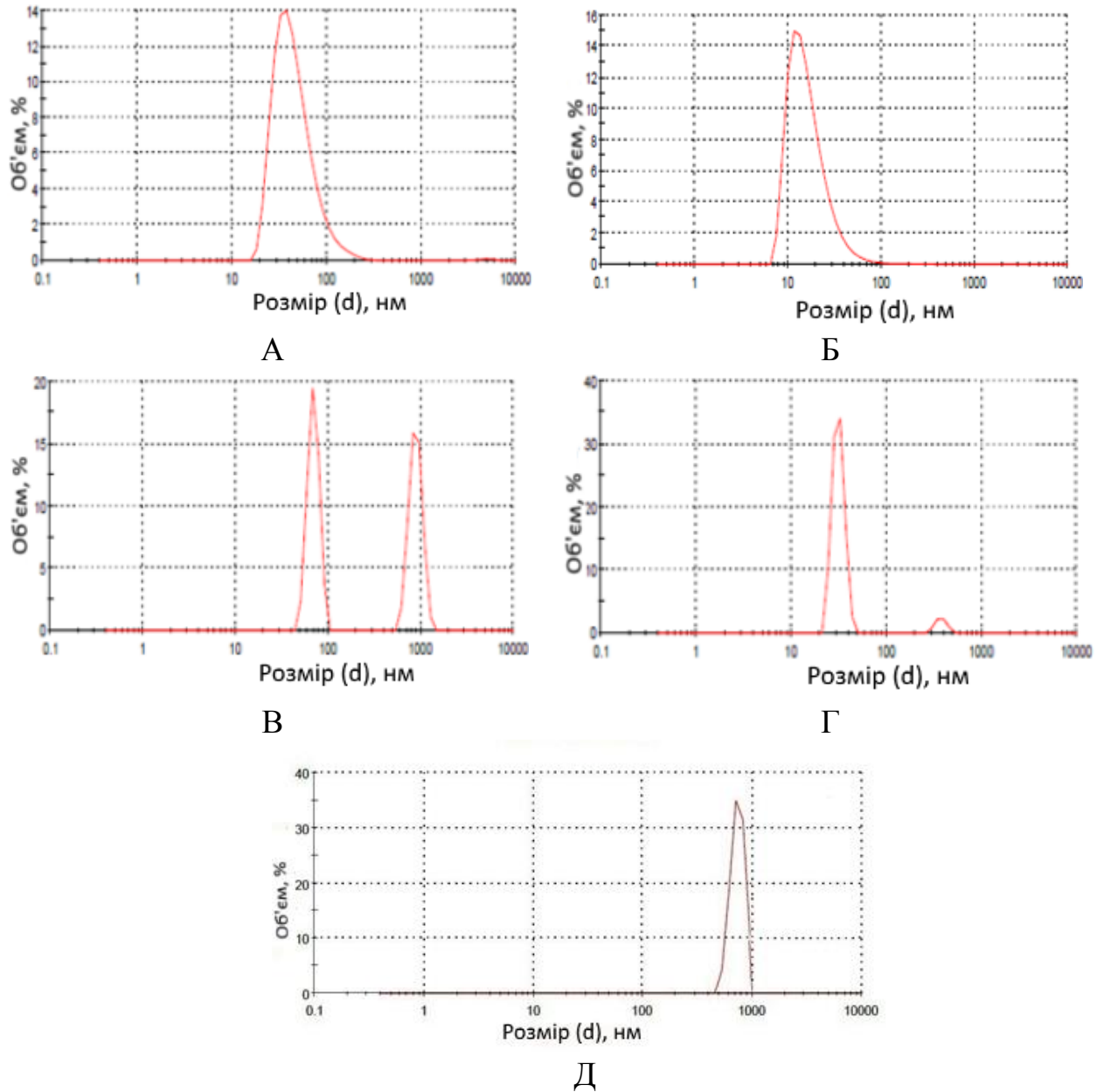


Рисунок 5.1 – Розподіл колоїдних частинок TiO₂ за розміром у гідрозолі (А) і (Б) та у метансульфонатному електроліті залізнення (В), (Г) і (Д) відповідно до результатів вимірювання динамічного розсіювання світла:

(А), (Б) – TiO₂ (Sol), (Б), (Г) – TiO₂ (Sol/Ag⁺), (Д) – TiO₂ (P25 Degussa)

Середній розмір частинок TiO_2 у вихідному гідрозолі без додавання іонів-модифікаторів (TiO_2 (Sol)) та модифікованих іонами Ag^+ (TiO_2 (Sol/ Ag^+)) становить ~ 48 нм і ~ 18 нм, відповідно (рис. 5.1 А, Б).

Після введення гідрозолу TiO_2 в об'єм метансульфонатного електроліту заміщення, відбувається агрегація частинок, а колоїдна система стає полідисперсною (рис. 5.1 В, Г). У колоїдному електроліті, що містить частинки титан(IV) діоксиду без модифікації іонами аргентуму(I) (рис. 5.1 В), наявні дві фракції: з середнім діаметром частинок 70 нм та 887 нм. Модифікація золь іонами Ag^+ суттєво підвищує агрегативну стійкість дисперсної фази у метансульфонатному електроліті заміщення (рис. 5.1 Г): у системі присутні фракції із середніми діаметрами часточок 32 нм та 377 нм, при цьому об'ємна частка фракції більшого розміру відносно невелика. Зменшення розміру наночастинок TiO_2 (Sol) при введенні до системи іонів аргентуму(I) може бути пов'язаним, насамперед, з гальмуванням процесу росту зародків за рахунок адсорбції іонів Ag^+ на поверхні наночастинок титан(IV) діоксиду.

Для порівняння, на рис. 5.1 Д, представлений розподіл TiO_2 (P25 Degussa) у метансульфонатному електроліті, результати даного методу співпадають з результатами методу седиментації у гравітаційному полі для цієї ж системи (рис. 3.1). Можна відзначити, що розмір частинок TiO_2 (Sol) у метансульфонатному електроліті навіть після агрегації є меншим, у порівнянні з часточками TiO_2 (P25 Degussa).

Значення ζ -потенціалу поверхні часточок дорівнює приблизно $+ 26$ мВ, позитивне значення дзета-потенціалу є природним у кислому середовищі, оскільки рН ізоелектричної точки титану, як відомо, становить 5,8 [19]. Синтезований золь, досить стабільний, принаймні, протягом шести тижнів тестування не спостерігалось помітної агрегації.

Як вже зазначалося, вміст інертної дисперсної фази у металічній матриці композиційного покриття залежить від багатьох факторів,

основними з яких є концентрація дисперсної фази у колоїдному електроліті та густина струму [1].

Рисунок 5.2 демонструє вплив масової концентрації дисперсної фази TiO_2 (Sol) у електроліті та густини струму на вміст часточок у отримуваному композиційному покритті. Збільшення вмісту TiO_2 у гальванопокритті при підвищенні концентрації дисперсної фази у електроліті та зменшенні густини струму характерні для осадження композитів з різною природою металевої матриці й інертної дисперсної фази.

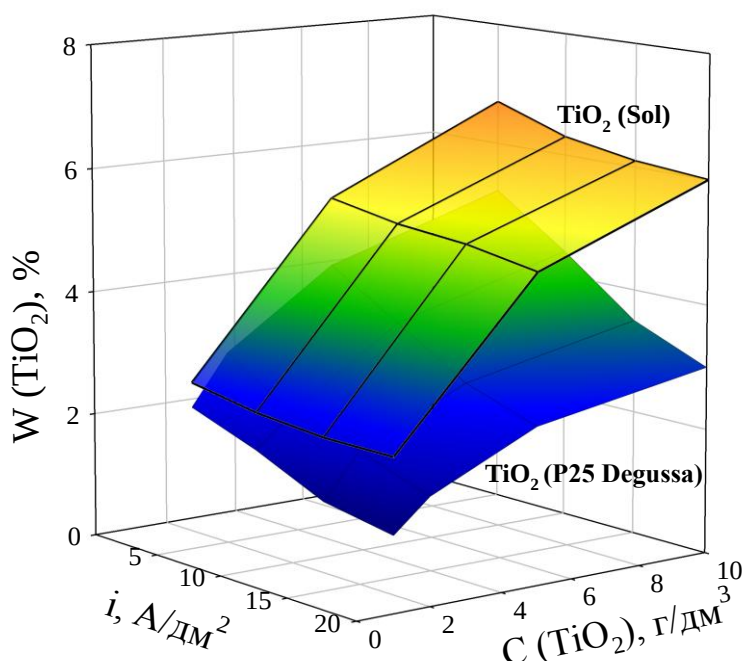


Рисунок 5.2 – Залежність вмісту TiO_2 (Sol) у композиційному покритті (мас.%) від густини струму електроосадження при різних концентраціях колоїдного електроліту

Як видно з рис. 5.2, вміст TiO_2 (Sol) у КЕП збільшується зі зростанням його концентрації у електроліті та зменшується зі збільшенням густини струму, що є характерним для процесу осадження композитів [3, 18]. Для порівняння, на рис. 5.2 представлений масовий вміст частинок у покриттях Fe/TiO_2 (P25 Degussa). Важливо відмітити, що вміст TiO_2 у КЕП, який був

введений до електроліту у вигляді гідрозолу вище, у порівнянні з TiO_2 (P25 Degussa), який вводили у вигляді порошку, при інших рівних умовах, що ймовірно пов'язано з різними розмірами часточок.

Слід зазначити, що модифікація TiO_2 іонами Ag^+ суттєво не впливає на склад отримуваних композиційних покриттів. Цей результат є певною мірою неочікуваним, оскільки з нього випливає, що склад КЕП не залежить в даному випадку від розміру колоїдних часточок та фракційного складу. Для пояснення цього ефекту можна припустити, що склад КЕП, що утворюється, залежить від співвідношення швидкостей процесів осадження металевої матриці та частинок дисперсної фази. Очевидно, що перша з них не залежить від розміру колоїдних частинок в електроліті і визначається катодною густиною струму (вихід за струмом реакції осадження заліза у метансульфонатному розчині наближається до 100% [64]). Швидкість процесу впровадження оксидних частинок до металевої матриці напевне залежить, насамперед, від швидкості їх транспортування до поверхні катоду, тобто від гідродинамічного режиму, який підтримувався незмінним у всіх експериментах. Більш детальне витлумачення цього факту заслуговує окремого розгляду і виходить за рамки даного дослідження.

У розділі 3.1 було показано, що кінетика співпосадження частинок діоксиду титану (P25 Degussa) до залізної матриці добре описується поліпшеною моделлю Гуглієльмі, отже нами було вирішено спробувати застосувати цю модель до даної системи (Fe/TiO_2 (Sol)).

Згідно рівняння (3.3), залежності, побудовані у координатах $\lg \frac{C(1-\alpha)}{\alpha}$, $\lg \frac{i}{1-\alpha}$, мають лінійний вигляд, тангенс кута їх нахилу дозволяє визначити значення $\frac{B}{A}$. Як видно (рис. 3.4), експериментальні дані по осадженню КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) добре лінеалізуються у даних координатах.

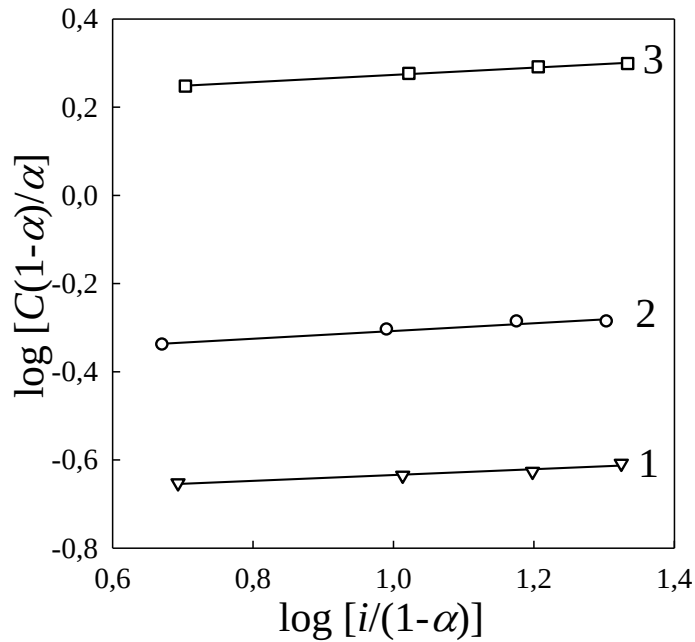


Рисунок 5.3 – Залежності у координатах $\lg \frac{C(1-\alpha)}{\alpha}$, $\lg \frac{i}{1-\alpha}$ при різних концентрації TiO_2 (Sol) у електроліті, г/дм³: (1) – 1; (2) – 5; (3) – 10

Отримані прямі паралельні у межах похибки експерименту. Це означає, що відношення $\frac{B}{A}$ не залежить від концентрації суспензії та катодної густини струму, що може слугувати критерієм, що підтверджує адекватність удосконаленої моделі Гуглієльмі отриманим експериментальним даним. Розраховане значення $\frac{B}{A}$ дорівнює 0,921, тобто, $B < A$. Аналогічне співвідношення між B та A спостерігалось і для TiO_2 (P25 Degussa) (див. розділ 3.1).

Скориставшись розрахованим значенням B/A , будуюмо графік у координатах $C(1-\alpha)^{(2-B/A)}/\alpha$, C для різних густин струму (рис. 5.4), який згідно рівняння (3.2) має представляти собою скупчення прямих ліній, екстраполяція яких на вісь абсцис дозволяє знайти $\frac{1}{k}$.

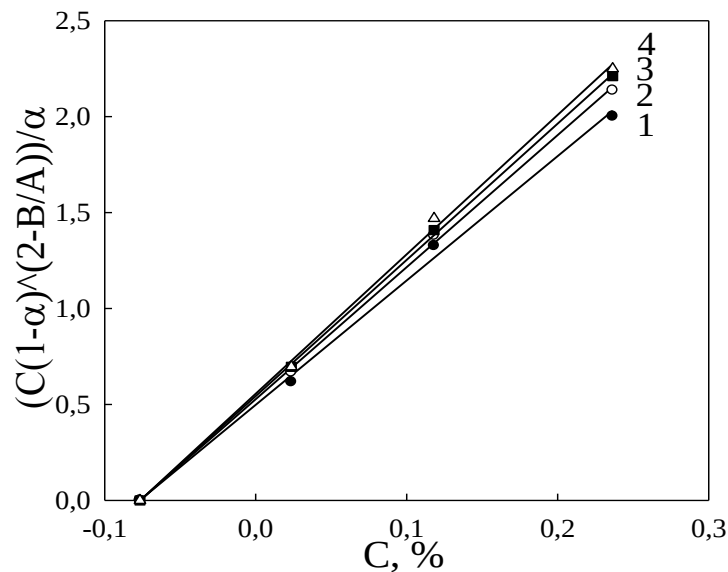


Рисунок 5.4 – Залежності у координатах $C(1-\alpha)^{(2-B/A)}/\alpha$, C для електроосадження композиційного покриття Fe/TiO₂ (Sol) при різних густинах струму, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20

Розрахований адсорбційний коефіцієнт дорівнює $k=13,05$. Це значно вище, ніж значення, яке було отримане раніше для частинок TiO₂ (P25 Degussa) ($k=2,8$) (див. розділ 3.1). Ми вважаємо, що більш високе значення коефіцієнту адсорбції для даної системи вказує на більш сильну адсорбцію частинок TiO₂ (Sol) на зростаючій поверхні матриці заліза, ніж у випадку захоплення частинок TiO₂ (P25 Degussa). Це явище може бути пов'язане як з різними значеннями розміру частинок, так і з деякими відмінностями в структурі та складі TiO₂.

За значенням адсорбційного коефіцієнта k , можна визначити ступінь заповнення поверхні часточками дисперсної фази за рахунок слабкої адсорбції (див. рівн. 3.4). Як вже зазначено вище, ступінь заповнення сильно адсорбованими часточками (θ) практично співпадає з об'ємною долею часточок у композиційному покритті (тобто $\theta \approx \alpha$). Результати розрахунків для різних густин струму та концентрації суспензії представлені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Ступінь заповнення поверхні за рахунок сильної та слабкої адсорбції при
різній концентрації колоїдного електроліту

Концентрація частинок TiO_2 , об. %	Густина струму, $\text{A}/\text{дм}^2$	σ , %	θ , %
0,0236	5	22,42	4,91
	10	22,50	4,55
	15	22,55	4,37
	20	22,58	4,35
0,1182	5	54,84	9,60
	10	55,05	9,26
	15	55,15	9,09
	20	55,36	8,75
0,2364	5	66,62	11,79
	10	67,12	11,12
	15	67,38	10,78
	20	67,50	10,62

Ступінь заповнення поверхні слабо адсорбованими часточками діоксиду титану вища, ніж сильно адсорбованими, та збільшується при підвищенні концентрації дисперсної фази у колоїдному електроліті. Крім того, лише невелика частина «слабо» адсорбованих частинок може бути включена до складу КЕП. Процес включення гідратованих часточок TiO_2 у залізну матрицю контролюється швидкістю переходу слабо адсорбованих часточок у сильно адсорбований стан, так само як і частинок TiO_2 (P25 Degussa).

При порівнянні значень адсорбційних коефіцієнтів, отриманих при осадженні покриттів Fe/TiO_2 (P25 Degussa) (табл. 3.2) і Fe/TiO_2 (Sol) (табл. 5.1) можна відзначити, що при однакових концентраціях у суспензії, за рахунок сильної адсорбції, більший відсоток TiO_2 (Sol) включається у покриття.

5.2 Морфологія, склад, мікроструктура та мікротвердість композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol)

СЕМ зображення та EDX-спектри поверхні отриманих КЕП Fe/TiO₂ (Sol) представлені на рис. 5.5.

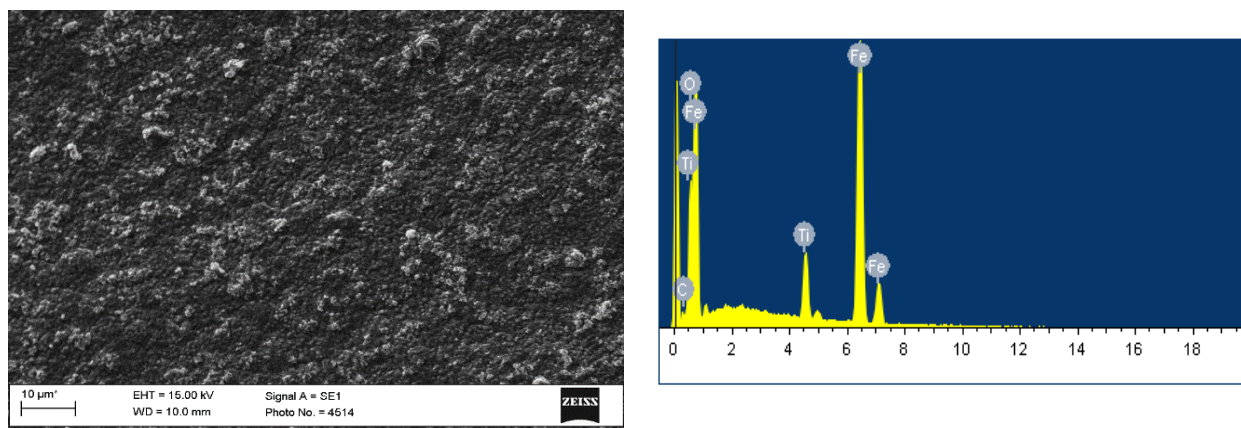


Рисунок 5.5 – СЕМ зображення та EDX - спектри поверхні композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol)

Поверхня композитів Fe/TiO₂ (Sol) має вузлувату структуру з великою кількістю виступів (рис. 5.5). При їх порівнянні з поверхнею покриттів, отриманих з електроліту, який містить порошок TiO₂ (P25 Degussa) (рис. 3.6), ці покриття мають більш однорідну поверхню з меншими часточками TiO₂ у покритті.

Результати EDX покриттів Fe/TiO₂ (Sol) (табл. 5.2) вказують на наявність Fe, O, Ti та C, жодних інших елементів не було виявлено. Виявлений кисень може бути пов'язаний як з киснем, що походить із часток оксиду, так і з киснем, який утворює оксидну плівку на свіжій осажденій поверхні заліза. Схоже, що спектр вуглецю виникає з бутіл-радикалу, який може адсорбуватися на поверхні TiO₂ (Sol) під час синтезу.

Таблиця 5.2

Результати EDX – аналізу композиційного покриття Fe/TiO₂

Елемент	Вміст, мас.%
Fe	76,89
O	12,85
Ti	7,69
C	2,57

На рисунку 5.6 представлені XRD-спектри для покриттів Fe/TiO₂ (Sol).

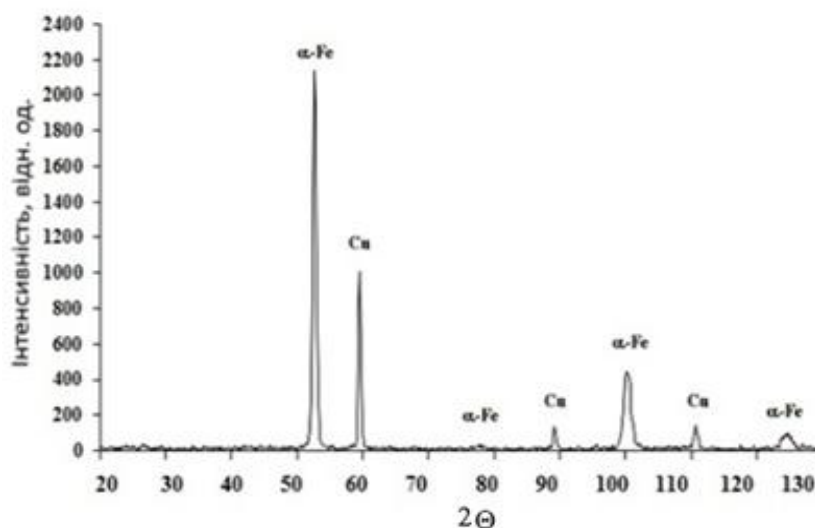


Рисунок 5.6 – Рентгенівська дифрактограма композиційного покриття Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂)

Спектри XRD виявили наявність кристалізованого α -Fe кубічної сингонії (рис. 5.6). Також було виявлено відбиття мідної підложки. Піків TiO₂ не було виявлено, ймовірно через нанорозмір частинок TiO₂ та їх відносно малу кількість.

Для визначення кристалічної модифікації синтезованого TiO₂ (Sol), був проведений XRD-аналіз отриманого порошку TiO₂. Для цього, синтезований золь сушили при температурі 80°C протягом 1 години.

На рисунку 5.7 представлені результати XRD аналізу порошку TiO_2 (Sol).

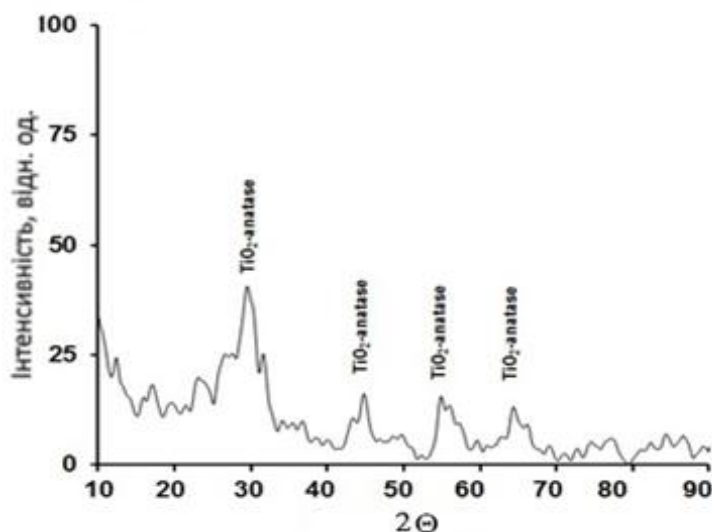


Рисунок 5.7 – Рентгенівська дифрактограма порошку TiO_2 (Sol)

XRD-аналіз порошку TiO_2 показав, що він представляє собою анатаз субмікронного розміру (рис. 5.7). Подібні результати були отримані раніше для гідратованого титан(IV) оксиду, осадженого з водного розчину [148].

На рисунку 5.8 представлені дані мікротвердості покриттів Fe/TiO_2 (Sol).

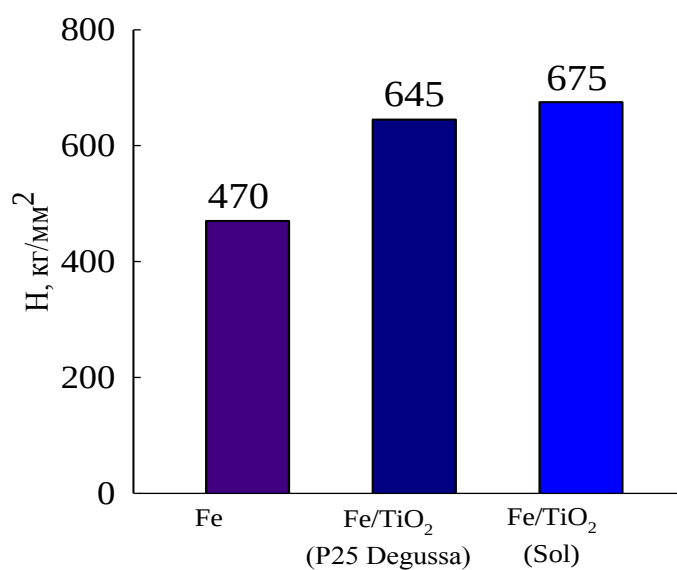


Рисунок 5.8 – Мікротвердість покриттів Fe/TiO_2 (Sol) (5% TiO_2)

Для порівняння на рисунку наведені значення мікротвердості для покриттів Fe та Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂).

Як зазначено вище, збільшення мікротвердості покриттів зазвичай пов'язане з двома основними механізмами: а) зміцненням зерна за рахунок зв'язку Холла-Петча (Hall-Petch) та б) дисперсійного зміцнення за допомогою механізму Орована (Orowan) [101, 150, 151].

Рівняння Холла-Петча дозволяє припустити, що мікротвердість нанорозмірних матеріалів збільшується із зменшенням розміру зерна [150, 151]. Оскільки результати XRD-аналізу не вказують на зменшення зерна у матриці заліза (XRD-моделі "чистих" покриттів та композиційних покриттів практично однакові), ми вважаємо, що збільшення мікротвердості КЕП Fe/TiO₂ (Sol), переважно регулюються механізмом Орована [101]. Введення нанорозмірних частинок у залізну матрицю з електроліту що містить TiO₂ (Sol) призводить до утворення композитів з високою щільністю і малим розміром часточок титан(IV) діоксиду, саме тому, КЕП Fe/TiO₂ (Sol) мають підвищену мікротвердість, у порівнянні з покриттями Fe/TiO₂ (P25 Degussa).

5.3 Електрокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO₂ (Sol)

На рисунку 5.9 представлена циклічна вольтамперограма, отримана на покриттях Fe/TiO₂ (Sol) у лужному розчині. Електрохімічна поведінка покриттів Fe і Fe/TiO₂ (P25 Degussa) наведена для порівняння (див.розділ 3.3).

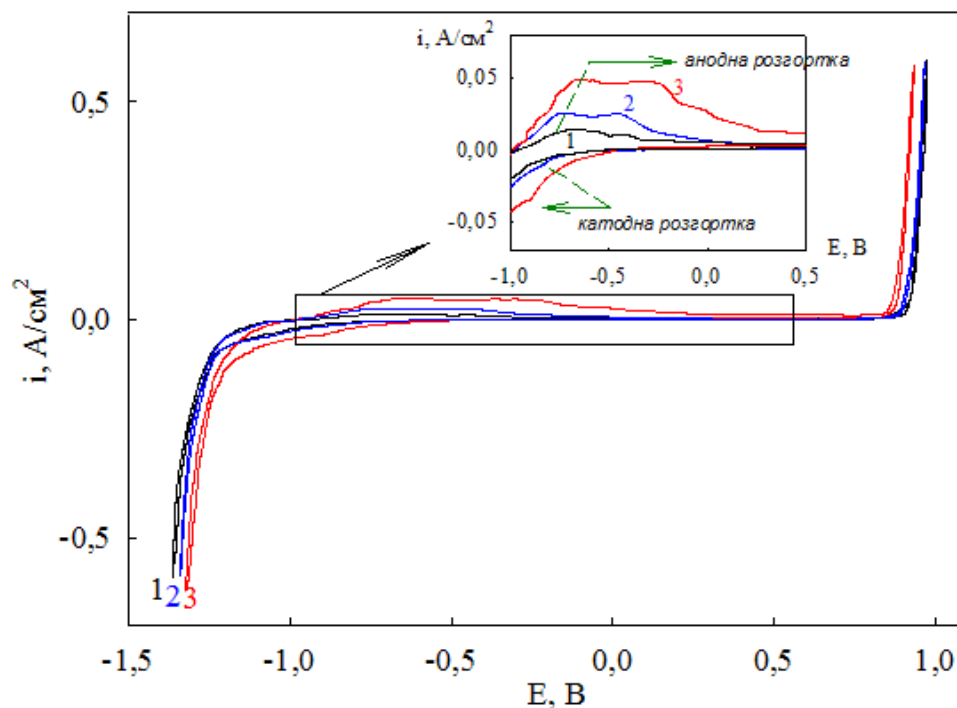


Рисунок 5.9 – Циклічна вольтамперограма для електродів

(1) – Fe; (2) – Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂);

(3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂) у 1 М NaOH при 298 К.

Швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с

При порівнянні кривих (2) і (3), видно, що при однаковому вмісті TiO₂ у покритті (5%) каталітична активність Fe/TiO₂ (Sol) нижча, ніж для Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Цей ефект може бути пов'язаний з включенням у склад КЕП слабкокristалізованого анатазу, каталітичні властивості якого значно нижчі, що і було підтверджено XRD-аналізом порошку TiO₂ (Sol).

5.3.1 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення водню

На рис. 5.10 представлені залежності у координатах Тафеля для катодної ділянки вольтамперометричних кривих.

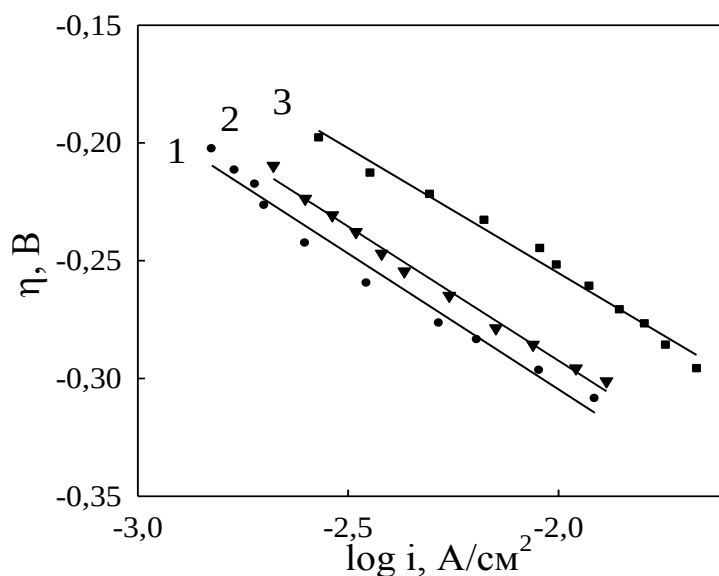


Рисунок 5.10 – Поляризаційні залежності електровиділення водню у 1 М NaOH при 298 К на покриттях (1) – Fe; (2) – Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂); (3) – Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂)

Значення струму обміну (i_0) та коефіцієнта перенесення (α) можна розрахувати за рівняннями (3.6) і (3.7).

Значення кінетичних параметрів реакції виділення водню (a , b , i_0 та α) наведені у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕВ

Електрод	a , В	b , В	α	i_0 , А/см ²
Fe	-0,528	-0,115	0,51	$2,56 \cdot 10^{-5}$
Fe/TiO ₂ (Sol)	-0,520	-0,114	0,51	$2,73 \cdot 10^{-5}$
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	-0,467	-0,106	0,56	$3,93 \cdot 10^{-5}$

З отриманих результатів видно, що електрокаталітична активність композиційного покриття, отриманого з електроліту, що містить TiO₂ (Sol), нижче, ніж у покритті, що містить частинки TiO₂ (P25 Degussa), при цьому

вміст TiO_2 у КЕП однаковий.

Оскільки електрокаталітичні властивості TiO_2 пов'язані з механізмом окислювального каталізу, що включає пару Ti(IV)/Ti(III) [152], поверхнева концентрація Ti(IV)/Ti(III) є вирішальним параметром стосовно швидкості катодного процесу. Висота піку струму (площа під i , E - крива), що відповідає окислювально-відновним процесам пари Ti(IV)/Ti(III) при $-1,0 \dots 0,0$ В може бути використана для оцінки поверхневої концентрації активної пари Ti(IV)/Ti(III) . На вкладі на рис. 5.9 добре видно, що піки кривої для Fe/TiO_2 (P25 Degussa) (крива 3) ширші та вищі, у порівнянні з піками кривої, яка відповідає Fe/TiO_2 (Sol) (крива 2). Це пояснює різницю в електрокаталітичній продуктивності цих двох типів композитів.

Отримане значення коефіцієнту перенесення заряду близьке до 0,5, що дозволяє припустити, що РЕВ на композиційних покриттях Fe/TiO_2 (Sol), так само як і для Fe та Fe/TiO_2 (P25 Degussa), описується механізмом Фольмера-Гейровського [103, 104] (тобто уповільнений розряд з наступною електрохімічною десорбцією водневих атомів) (див. розділ 3.3.1).

5.3.2 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення кисню

На рис. 5.11 представлені залежності у координатах Тафеля для анодної ділянки вольтамперометричних кривих.

Як вже зазначалося, дві ділянки з різними Тафелевськими нахилами характерні для РЕК на залізі у лужних середовищах (рис. 5.11), аналогічні результати були отримані у ряді робіт [113, 114].

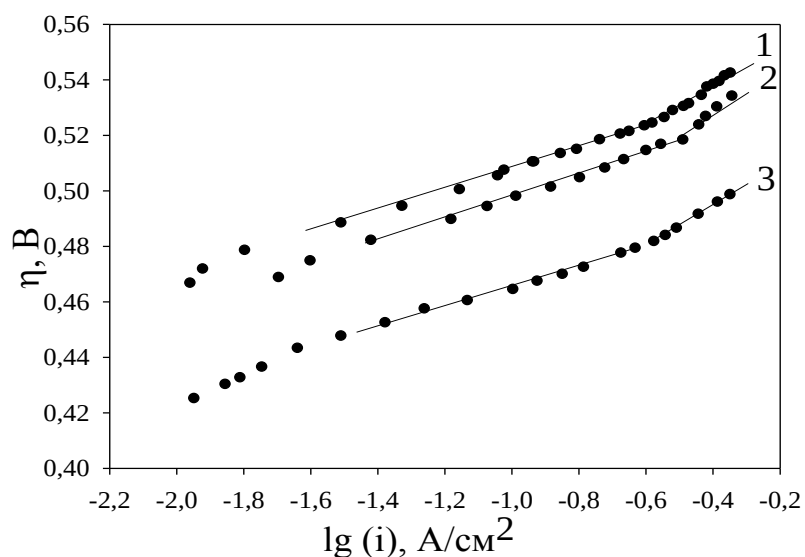


Рисунок 5.11 – Тафелевські залежності РЕК на покриттях Fe (1), Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂) (2) та Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂) (3) у 1 М NaOH при 298 К

Обчислені для двох різних тафелевських ділянок коефіцієнти перенесення анодної реакції (b) та струми обміну реакції виділення кисню наведені у табл. 5.4. Зазначимо, що для ділянки невеликих густин струму коефіцієнти перенесення не розраховували, оскільки згідно з розвинутими кінетичними моделями [115], відповідний тафелевський нахил не включає в себе безпосередньо ці величини.

Таблиця 5.4

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕК

Електрод	Ділянка невеликих густин струму			Ділянка високих густин струму				
	a , В	b , В	i_0 , А/см ²	a , В	b , В	β	i_0 , А/см ²	η_{250} , В
Fe	0,549	0,042	$0,64 \cdot 10^{-13}$	0,584	0,119	0,49	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,52
Fe/TiO ₂ (Sol)	0,539	0,041	$1,15 \cdot 10^{-13}$	0,576	0,118	0,50	$1,42 \cdot 10^{-5}$	0,51
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa)	0,504	0,039	$1,02 \cdot 10^{-13}$	0,540	0,116	0,51	$2,29 \cdot 10^{-5}$	0,48

Механізм РЕК, який описаний у розділі 3.3.2, був запропонований для покриттів Fe та Fe/TiO₂ (P25 Degussa) і, на нашу думку, підходить для КЕП Fe/TiO₂ (Sol). Той факт, що при впровадженні TiO₂ (Sol) у залізну матрицю коефіцієнт перенесення (на ділянці високих густин струму) не змінюється (~0,12 В), вказує на збереження механізму РЕК. Як видно, з отриманих даних, електрокаталітична активність Fe/TiO₂ (Sol) зросла у порівнянні з «чистим» покриттям Fe, але для покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa), значення струму обміну вище, отже електрокаталітична активність щодо РЕК вища.

5.4 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO₂ (Sol)

Фотокаталітична активність частинок TiO₂ (Sol), включених у КЕП Fe/TiO₂ (Sol), була оцінена за зміною константи швидкості реакції деколоризації барвника метилового оранжевого у середовищі 0,1 М NaOH під дією ультрафіолетового випромінювання (рис. 5.12). Кінетичні криві добре лінеалізуються у координатах «логарифм концентрації МО, час», що є показником псевдопершого порядку реакції.

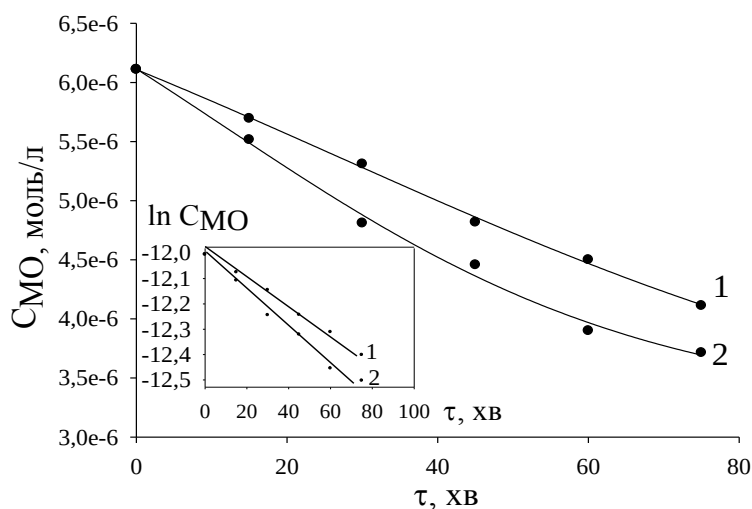


Рисунок 5.12 – Кінетичні криві розкладання метилового оранжевого у 0,1 М NaOH під дією УФ-випромінювання з КЕП Fe/TiO₂ (Sol) 2% TiO₂ (1) та 5% TiO₂ (2)

У таблиці 5.5 представлені отримані константи швидкості деколоризації барвника.

Таблиця 5.5

Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника МО

Каталізатор	Константа швидкості, хв^{-1}
Fe/TiO ₂ (Sol) 2% TiO ₂	0,0058
Fe/TiO ₂ (Sol) 5% TiO ₂	0,0064
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) 2% TiO ₂	0,0120
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) 5% TiO ₂	0,0135

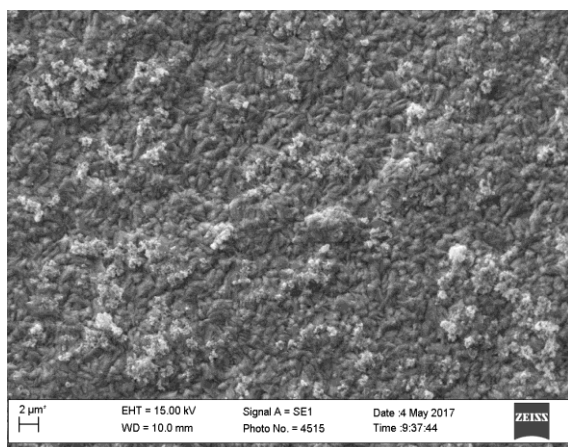
Порівнюючи отримані значення констант швидкості для Fe/TiO₂ (Sol) зі значеннями констант швидкості для Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (див. розділ 3.4), за інших рівних умов, видно, що фотокаталітична активність КЕП Fe/TiO₂ (Sol) дещо менша, ніж для КЕП, що містить TiO₂ (P25 Degussa). Даний факт може бути пов'язаний з включенням у склад КЕП анатазу субмікронного розміру, що підтвердив XRD-аналіз порошку TiO₂ (Sol).

Раніше автори роботи [153] порівнювали фотокаталітичну активність аморфного TiO₂ та порошку TiO₂ модифікації анатаз. Вони виявили, що фотокаталітична активність аморфного TiO₂ була незначною, тоді як анатаз проявляв помітну фотокаталітичну активність. Незначна активність аморфного TiO₂ була пов'язана з рекомбінацією фотозбудженого електрона та позитивної дірки при дефектах, що знаходяться на поверхні та в основній масі частинок. Напевно, подібне тлумачення може бути застосоване для пояснення результатів даної роботи. Дійсно, частинки TiO₂ (Sol), які вбудовані у залізну матрицю, складаються з субмікронної анатазної фази (рис. 5.7). Очевидно, що частинки містять значну частину аморфного TiO₂, оскільки процедура підготовки композитів не передбачає їх спікання. Аморфний TiO₂ містить багато недоліків (наприклад, домішки, обірвані зв'язки або мікропори), які можуть поводитися як центри рекомбінації для електронів і позитивних дірок [153]. Як результат, фотокаталітична

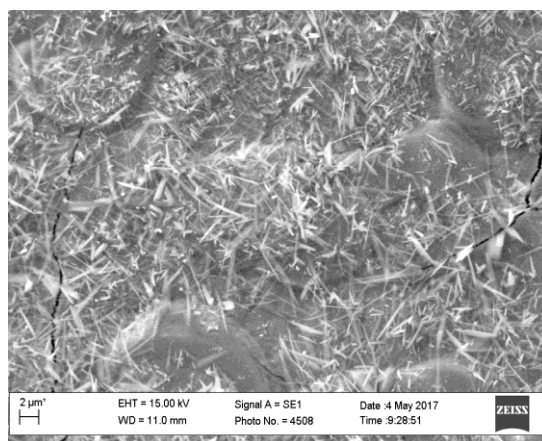
активність композиційних покриттів типу Fe/TiO_2 (Sol) є відносно низькою.

5.5 Морфологія і фізико-механічні властивості композиційних покриттів Fe/TiO_2 (Sol), модифікованих іонами Ag^+

На рисунку 5.13 представлені СЕМ зображення поверхні КЕП $\text{Fe/TiO}_2(\text{Sol}/\text{Ag}^+)$ (Б) та для порівняння покриття без модифікації ($\text{Fe/TiO}_2(\text{Sol})$) (А), осаджених з метансульфонатного електроліту.



А



Б

Рисунок 5.13 – СЕМ зображення поверхні композиційних покриттів Fe/TiO_2 , отриманих з метансульфонатного електроліту залізнення, що містить золь титан(IV) діоксиду (5 г/дм^3):
(А) Fe/TiO_2 (Sol), (Б) Fe/TiO_2 (Sol/ Ag^+)

Модифікація золю титан(IV) діоксиду іонами аргентуму(I) суттєво змінює морфологію поверхні електроосаджених композитів (рис. 5.13 (Б)). Якщо поверхня КЕП Fe/TiO_2 (Sol) складається головним чином, із агрегатів сферичної форми з діаметром $\sim 0,5\text{-}2 \text{ мкм}$ (рис. 5.5), то, після модифікації, на поверхні композитів Fe/TiO_2 (Sol/ Ag^+) утворюються голчасті кристали довжиною до кількох мікрометрів (рис. 5.13 (Б)).

Як вже зазначалося у розділі 5.2, EDX зразків Fe/TiO_2 (Sol/ Ag^+) не зафіксувала присутність аргентуму. Можна припустити, що іони Ag^+ можуть

впроваджуватися в частинки TiO_2 у кількості, яка не перевищує чутливість методу EDX.

На рис. 5.14, видно, що мікротвердість композитів $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol/Ag}^+)$ (3) трохи вища у порівнянні з $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol})$ (2) та помітно вища, ніж у "чистого" заліза (1).

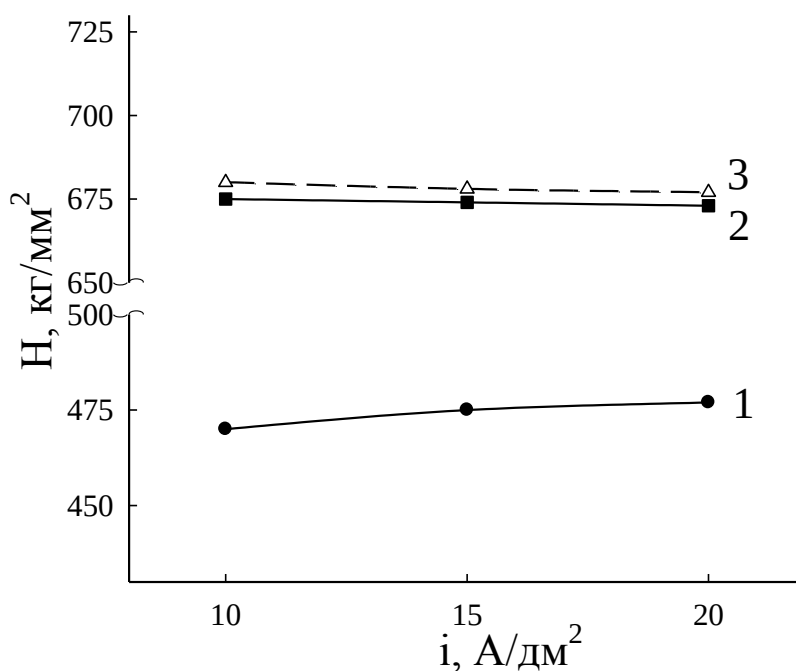


Рисунок 5.14 – Мікротвердість покриттів

Fe (1), $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol})$ (5% TiO_2) (2) та $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol/Ag}^+)$ (5% TiO_2) (3)

Напевне, зростання мікротвердості КЕП $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol/Ag}^+)$ у порівнянні з індивідуальною металевою матрицею пов'язане з ефектом дисперсійного зміцнення. Автори [69, 101] вважають, що зменшення розміру частинок дисперсної фази веде до підсилення цього ефекту. Порівнюючи мікротвердість покриттів $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol/Ag}^+)$ та $\text{Fe/TiO}_2 (\text{Sol})$, можна зробити висновок, що не лише розмір часточок впливає на мікротвердість, а і морфологія покриття (рис. 5.13).

5.6 Електрокаталітичні властивості композиційних матеріалів Fe/TiO₂ (Sol), модифіковані іонами Ag⁺

На рис. 5.15 представлені анодна та катодна ділянка циклічної вольтамперограми на модифікованому електроді Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) та для порівняння на електроді без модифікації Fe/TiO₂ (Sol) (див. розділ 5.3).

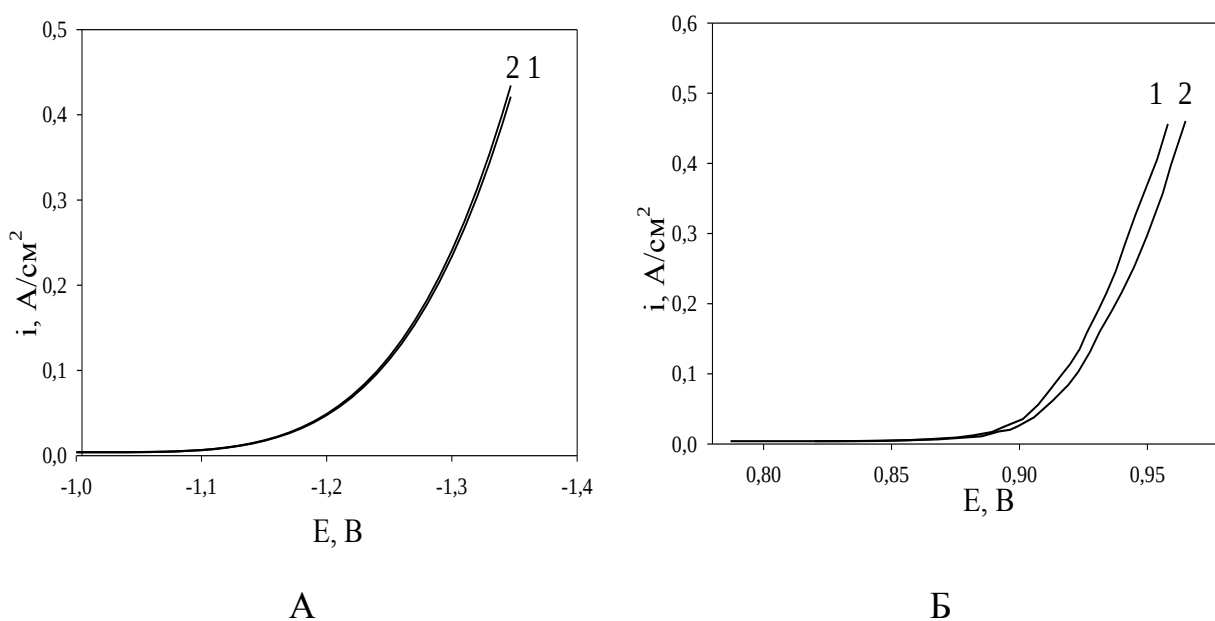


Рисунок 5.15 – Фрагмент катодної (А) та анодної ділянки вольтамперограми (Б) для електродів Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) (5% TiO₂) (1) та Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂) (2) у 1 М NaOH при 298 К.
Швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с

5.6.1 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення водню

Електрокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂ визначалися на прикладі реакції електровиділення водню у лужному середовищі (рис. 5.16).

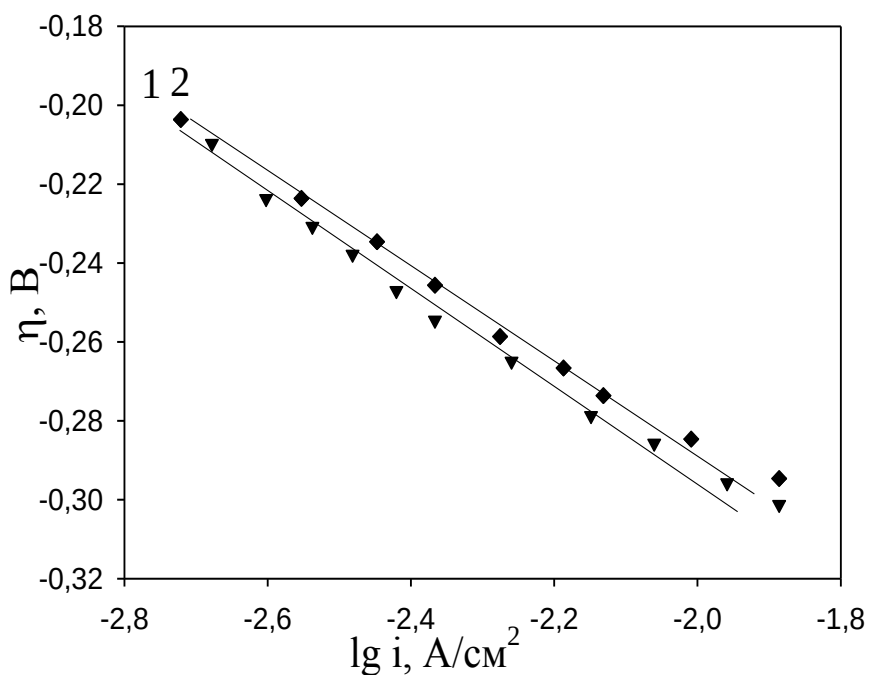


Рисунок 5.16 – Тафельські залежності для реакції електровиділення водню у 1 М NaOH на електродах: Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) (5% TiO₂) (1) та Fe/TiO₂ (Sol) (5 % TiO₂) (2)

Обчислені значення констант у рівнянні Тафеля та струми обміну і коефіцієнти перенесення зведені у табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕВ

Електрод	a, В	b, В	α	i ₀ , А/см ²
Fe/TiO ₂ (Sol)	-0,520	-0,114	0,51	2,73·10 ⁻⁵
Fe/TiO ₂ (Sol/Ag ⁺)	-0,509	-0,112	0,52	2,75·10 ⁻⁵

Як видно, нахил тафельських залежностей дорівнює -110...-120 мВ, що визначає значення коефіцієнту перенесення близькі до 0,5 і вказує на незмінність механізму реакції виділення водню у лужному середовищі на металах родини феруму, в якому лімітувальною є стадія перенесення заряду.

Модифікація золю TiO_2 іонами аргентуму під час синтезу сприяє певному покращенню електрокаталітичної активності (хоча й відносно невеликому).

Підвищення електрокаталітичної активності композиційних покриттів Fe/TiO_2 (Sol/Ag^+) у реакції виділення водню пов'язане з підвищенням концентрації поверхневих активних центрів і наявністю редокс-пар, що містять сполуки титану у проміжних ступенях окиснення (див. розділ 3.3.1 та 5.4.1). Напевне, модифікація золю TiO_2 іонами Ag^+ під час його синтезу сприяє збільшенню концентрації згаданих активних електрокаталітичних центрів за рахунок диспергування частинок. Крім того, взаємодія іонів Ag^+ з іонами титану у кристалічній ґратці може підвищити кількість іонів титану у проміжних ступенях окиснення, що і пояснює спостережені нами ефекти.

5.6.2 Електрокаталітична активність по відношенню до реакції електровиділення кисню

Отримані залежності анодної ділянки у координатах Тафеля, мають два нахили, як зазначалося раніше, є характерним для РЕК на залізі у лужному середовищі (рис. 5.17). Залежність для Fe/TiO_2 (Sol) вже була описана у розділі 5.3.2 і надається для порівняння.

У таблиці 5.7 наведені коефіцієнти перенесення анодної реакції (b) та струми обміну реакції виділення кисню. Зазначимо, що для ділянки невеликих густин струму коефіцієнти перенесення не розраховували, оскільки згідно з розвинутими кінетичними моделями [10], відповідний тафелевський нахил не включає в себе безпосередньо ці величини.

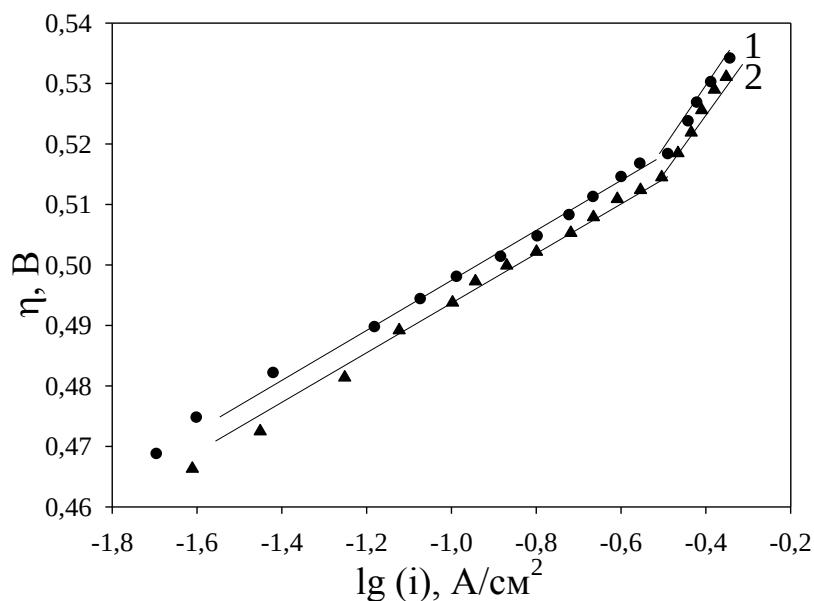


Рисунок 5.17 – Тафелевські залежності РЕК на електродах Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) (5% TiO₂) (1) та Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂) (2) у 1 М NaOH при 298 К

Таблиця 5.7

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕК

Електрод	Ділянка невеликих густин струму			Ділянка високих густин струму				
	a, В	b, В	i ₀ , A/cm ²	a, В	b, В	β	i ₀ , A/cm ²	η ₂₅₀ , В
Fe/TiO ₂ (Sol)	0,539	0,041	1,15·10 ⁻¹³	0,576	0,118	0,50	1,42·10 ⁻⁵	0,51
Fe/TiO ₂ (Sol/Ag ⁺)	0,536	0,041	1,07·10 ⁻¹³	0,574	0,118	0,50	1,41·10 ⁻⁵	0,51

Коефіцієнт перенесення (на ділянці високих густин струму) не змінюється (~0,12 В), що вказує на збереження механізму РЕК (див. розділ 3.3.2). Електрокаталітична активність Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) зросла у порівнянні з Fe/TiO₂ (Sol), але для Fe/TiO₂ (P25 Degussa) значення струму обміну вище, отже електрокаталітична активність щодо РЕК вища.

5.7 Фотокаталітичні властивості покриттів Fe/TiO₂ (Sol), модифіковані іонами Ag⁺

Як відомо з літературних джерел [144–147, 153], допіювання поверхні титан(IV) діоксиду іонами металів може спровокувати фотохімічну активність у видимій ділянці спектру. Допіювання приводить до впровадження модифікантів у кристалічну ґратку і зміни електронної структури TiO₂, що полегшує фотохімічну генерацію дірок та електронів за рахунок звуження забороненої зони, що може мати своїм наслідком так званий червоний зсув. Однак нам не вдалося виявити більш-менш помітну фотохімічну активність каталізатора – КЕП Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) у видимій ділянці спектру.

Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) під дією УФ-випромінювання оцінювали вивчаючи кінетику розкладання барвника метилового оранжевого у водному розчині (рис. 5.18).

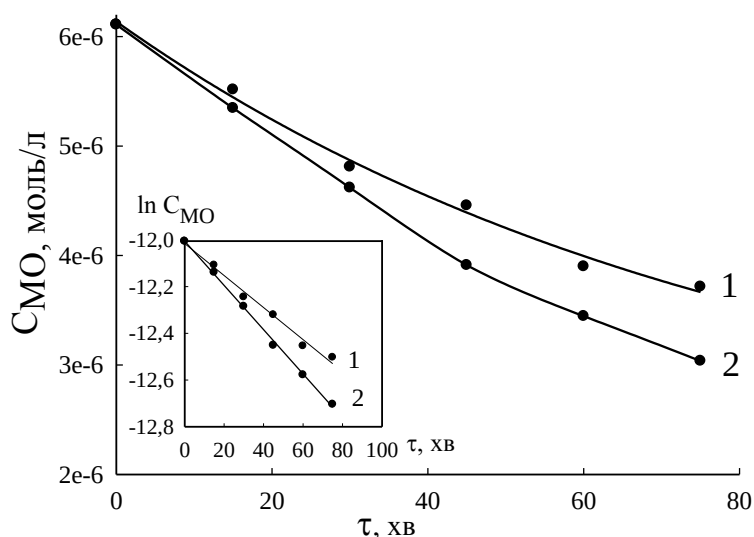


Рисунок 5.18 – Кінетичні криві фотохімічного розкладання барвника метилового оранжевого у 0,1 М NaOH: (1) Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂), (2) Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) (5% TiO₂)

Кінетичні крива фотохімічного розкладання барвника на електроді Fe/TiO₂ (Sol) (крива 1) наводиться для порівняння. Кінетичні залежності добре випрямляються у координатах реакцій першого порядку $\ln C$, τ (див. рис. 5.18). Обчислені значення формальних констант швидкостей наведені у табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника MO

Каталізатор	Константа швидкості, хв^{-1}
Fe/TiO ₂ (Sol/Ag ⁺)	0,0093
Fe/TiO ₂ (Sol)	0,0064

Підвищення фотохімічної активності TiO₂ (Sol/Ag⁺) каталізатора у порівнянні з не модифікованим TiO₂ (Sol) (див. розділ 5.4) можна пояснити більш розвиненою поверхнею покриттів (рис. 5.13 Б); крім того, іони Ag⁺, впроваджуючись у часточки TiO₂ можуть поглинати електрони і таким чином знижують швидкість стадії рекомбінації, залишаючи в активному стані на поверхні більшу кількість позитивних дірок [146].

Висновки до розділу 5

1. Визначено, що модифікація золю TiO₂ (Sol) іонами Ag⁺ призводить до зменшення розміру наночастинок.
2. Показано, що вміст TiO₂ (Sol) у КЕП збільшується зі зростанням його концентрації у електроліті. Зі збільшенням густини струму спостерігається зменшення вмісту дисперсної фази у покритті Fe/TiO₂ (Sol). Модифікація золю TiO₂ (Sol) іонами Ag⁺ практично не впливає на склад композиційного покриття.
3. При впровадженні частинок TiO₂ (Sol) та TiO₂ (Sol/Ag⁺) в залізну матрицю спостерігається збільшення мікротвердості покриттів.

4. Оцінені фото- та електрокаталітичні властивості КЕП Fe/TiO₂ (Sol) та Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺).

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [155–157].

ВИСНОВКИ

1. Встановлені основні закономірності впливу умов електрохімічного синтезу композиційних покриттів на основі заліза на їх склад, особливості морфології поверхні, мікротвердість, фото- та електрокаталітичні властивості.

2. Показано, що з кислого метансульфонатного електроліту залізнення, що містить титан(IV) діоксид (P25 Degussa), осаджуються композити, що в залежності від умов електролізу містять до 5-6 мас.% TiO_2 дисперсної фази. Виявлено електрокаталітичну активність гальванопокриттів (P25 Degussa) по відношенню до електрохімічних реакцій виділення водню та кисню у лужному середовищі. Доведено, що покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa) володіють фотокаталітичними властивостями стосовно реакцій розкладання барвників (лужне середовище) під дією УФ випромінювання. Визначено, що при збільшенні концентрації суспензії діоксиду титану в електроліті, а отже і вмісту частинок TiO_2 в покритті, спостерігається помітне зростання фото- та електрокаталітичної активності.

3. Встановлені закономірності синтезу плівки CeO_2 з метансульфонату церію(III) на поверхню композиційних покриттів Fe/TiO_2 (P25 Degussa). Показано, що синтезована плівка CeO_2 підвищує корозійну стійкість залізної матриці, що дозволяє використовувати покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa) у більш широкому діапазоні pH.

4. Показана можливість електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO_2 (Sol) з використанням синтезованого золю TiO_2 , у тому числі за умов його мікрomodифікації іонами Ag^+ (Fe/TiO_2 (Sol/ Ag^+)). Встановлено, що композиційні покриття Fe/TiO_2 (Sol), в залежності від умов електролізу, можуть містити до 7-8 мас.% TiO_2 дисперсної фази. Була виявлена фото- та електрокаталітична активність покриттів.

Список використаних джерел

1. Сайфуллин, Р. С. Композиционные покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
2. Сайфуллин, Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1972. – 168 с.
3. Walsh, F. C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. / F. C. Walsh // Transactions of the IMF. – 2014. Vol. 92.– P. 83-92.
4. Zimmerman, A. F. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites / A. F. Zimmerman, G. Palumbo, K. T. Aust, U. Erb // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 328. – P. 137-146.
5. Veprek, S. Mechanical properties of superhard nanocomposites / S. Veprek, A. S. Argon // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 146. – P. 175-182.
6. Tao, S. Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition / S. Tao, D. Y. Li // Nanotechnology. – 2006. Vol. 17. – P. 65-78.
7. Medeliene, V. The influence of artificial diamond additions on the formation and properties of an electroplated copper metal matrix coating / V. Medeliene, V. Stankevicius, G. Bikulcius // Surface and Coatings Technology. – 2003. Vol. 168. – P. 161-168.
8. Tacconi, N. R. Photoelectrochemical behavior of nanocomposite films of cadmium sulfide, or titanium dioxide, and nickel / N. R. Tacconi, H. Wenren, K. Rajeshwar // Journal of The Electrochemical Society. – 1997. Vol. 144. – P. 3159-3163.
9. Zhou, M. Preparation and characterization of nanocrystalline composite films of titanium dioxide and nickel by occlusion electrodeposition / M. Zhou, N. R. Tacconi, K. Rajeshwar // Journal Electroanalytical Chemistry. – 1997. Vol. 421. – P. 111-120.

10. Roldan, A. Electrodeposition of copper – magnetite magnetic composite film / A. Roldan, E. Gómez, S. Pané, E. Vallés // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2007. – Vol. 37. – P. 575-582.
11. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 287-301.
12. Антропов, Л. И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л. И. Антропов, Ю. Н. Лебединский // *Техніка*, 1986. – 200 с.
13. Гурьянов, Г. В. Электроосаждение износостойких композиций / Г. В. Гурьянов // *Штиинца*, 1985. – 2402 с.
14. Сайфуллин, Р. С. Неорганические композиционные материалы / Р. С. Сайфуллин // *Химия*, 1983. – 304 с.
15. Артамонов, В. П. Композиционное электрохимическое покрытие на основе железа / В. П. Артамонов, И. М. Жазнакова // *Защита металлов*. – 1992. – Т. 28, №3. – С.478-481.
16. Berçot, P. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: An adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation / P. Berçot, E. Pea-Muoz, J. Pagetti // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 157. – P. 282-289.
17. Besra, L. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) / L. Besra, M. Liu // *Progress in Materials Science*. – 2007. – Vol. 52. – P. 1-61.
18. Low, C. T. J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P. 371-383.
19. Thiemi, D. Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings / D. Thiemi, A. Bund // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 2976-2984.
20. Parks, G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems / G. A. Parks // *Chemical Reviews*. – 1965. – Vol. 65. – P. 177-198.

21. Podlaha, E. J. Selective Electrodeposition of Nanoparticulates into Metal Matrices / E. J. Podlaha // Nano Letters. – 2001. – Vol. 1, – P. 413 – 416.
22. Panda, A. Nanoparticles to Improve Mass Transport Inside Deep Recesses / A. Panda, E. J. Podlaha // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2003. – Vol. 6. – P. 149-152.
23. Podlaha, E. J. Pulse–reverse plating of nanocomposite thin films / E. J. Podlaha, D. Landolt // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144. – P. 200-202.
24. Mohajeri, S. The photoinduced activity of Ni–TiO₂/TiO₂ multilayer nanocomposites synthesized by pulse electrodeposition technique / S. Mohajeri, A. Dolati, M. Ghorbani // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 12 – P. 5121-5141.
25. Qu, N. S. Pulse co–electrodeposition of nano Al₂O₃ whiskers nickel composite coating / N. S. Qu, K. C. Chan, D. Zhu // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 50. – P. 1131-1134.
26. Banovic, S. W. Characterization of single and discretely–stepped electro–composite coatings of nickel–alumina / S. W. Banovic, K. Barmak, A. R. Marder // Journal of Materials Science. – 1999. – Vol. 34. – P. 3203-3211.
27. Vidrine, A. B. Composite electrodeposition of ultrafine γ –alumina particles in nickel matrices Part I: Citrate and chloride electrolytes / A. B. Vidrine, E. J. Podlaha // Journal of Applied Electrochemistry. – 2001. – Vol.31. – P. 461-468.
28. Lozano–Morales, A. The effect of Al₂O₃ nanopowder on Cu electrodeposition / A. Lozano–Morales, E. J. Podlaha // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151. – P. 478-483.
29. Hovestad, A. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix / A. Hovestad, L. Janssen // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – Vol. 25. – P. 519-527.
30. Bozzini, B. Investigation into the electrodeposition of Au–Cu–matrix particulate composites / B. Bozzini, G. Giovannelli, P. Cavallotti // Journal of Applied Electrochemistry. – 1999. – Vol. 29. – P. 685-692.

31. Velichenko, A. B. Electrodeposition $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ and its Physicochemical properties / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, Yu. A. Velichenko, D. Devilliers // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 132. – P. 686-693.
32. Jiang, J. B. Preparation and characterisation of nickel–nano- B_4C composite coatings / J. B. Jiang, L. Zhang, Q. D. Zhong, Q. Y. Zhou, Y. Wang // *Surface Engineering*. – 2012. – Vol. 28. – P. 612-619.
33. Plieth, W. *Electrochemistry for Materials Science* / W. Plieth // Elsevier. – 2008.
34. Wang, S.–C. Kinetics of electroplating process of nano–sized ceramic particle/Ni composite / S.–C. Wang, W.–C.J. Wei // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 78. – P. 574-580.
35. Shao, I. Synthesis and characterization of particle–reinforced $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites / I. Shao, P. M. Vereecken, C. L. Chien, P. C. Searson, R. C. Cammarata // *Journal of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17. – P. 1412-1418.
36. Fransaer, J. Aluminium composite coatings containing micrometre and nanometre–sized particles electroplated from a non–aqueous electrolyte / J. Fransaer, E. Leunis, T. Hirato, J.–P. Celis // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – Vol. 32. – P. 123-128.
37. Malfatti, C. F. NiP/SiC composite coatings: The effects of particles on the electrochemical behaviour / C. F. Malfatti, J. Z. Ferreira, C. B. Santos, B. V. Souza, E. P. Fallavena, S. Vaillant, J.–P. Bonino, // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. – P. 567-580.
38. Wu, G. Electrodeposited $\text{Co-Ni-Al}_2\text{O}_3$ composite coatings / G. Wu, N. Li, D. Zhou, K. Mitsuo // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 176. – P. 157-164.
39. Afshar, A. Electrodeposition of graphite–bronze composite coatings and study of electroplating characteristics / A. Afshar, M. Ghorbani, M. Mazaheri // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 187. – P. 293-299.

40. Guglielmi, N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths / N. Guglielmi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1972. – Vol. 119. – P. 1009-1012.
41. Gyftou, P. Electrodeposition of Ni/SiC composites by pulse electrolysis / P. Gyftou, M. Stroumbouli, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2002. – Vol. 80. – P. 88-91.
42. Zimmerman, A. F. Pulse electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite / A. F. Zimmerman, D. G. Clark, K. T. Aust, U. Erb, // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 52. – P. 85-90.
43. Zhang, Y. Development and oxidation at 800 °C of a novel electrodeposited Ni–Cr nanocomposite film / Y. Zhang, X. Peng, F. Wang // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58. – P. 1134-1138.
44. Li, J. Mechanical and corrosion–resistance performance of electrodeposited titania –nickel nanocomposite coatings / J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 192. – P. 331-335.
45. Socha, R. P. Influence of the surface properties of silicon carbide on the process of SiC particles codeposition with nickel / R. P. Socha // *Colloids surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – Vol. 208. – P. 267-275.
46. Williams, R. V. Electrodeposited composite coatings / R. V. Williams, P. W. Martin // *Transaction of the Institute of Metal Finishing*. – 2017. – Vol. 42. – P. 182-188.
47. Hovestad, A. Electrochemical codeposition of inert particles in a metal matrix / A. Hovestad, L. Janssen // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1995. – Vol. 25. – P. 519-527.
48. Сайфуллин Р. С., Халилова Р. Г. Журнал прикладной химии. 1970, т. 43, № 6, с. 1266-1272.
49. Bazzard, R. Nickel – chromium alloys by codeposition: Part I – Codeposition of chromium particles in a nickel matrix / R. Bazzard, R. Boden // *Transactions of the institute of Metal Finishing*. – 1972. – Vol. 50. – P. 63-69.

50. Celis, J. P. Mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix / J. P. Celis, J. R. Ross, J. C. Buelens // *Electrochemistry*. – 1987. – Vol. 134. – P. 1402-1408.
51. Narayana, R. Electrodeposited chromium – graphite composite coatings/ R. Narayana // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1981. – Vol. 128. – P. 1704-1708.
52. Suzuki, Y. Adsorption – codeposition process of Al_2O_3 particles onto Ag- Al_2O_3 dispersion films / Y. Suzuki, O. Asai // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1987. – Vol. 134. – P. 1905-1910.
53. Bahadormanesh, B. The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition / B. Bahadormanesh, A. Dolati // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 504. – P. 514-518.
54. Eroglu, D. Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant / D. Eroglu, A. C. West // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 160. – P. 354-358.
55. Данилов, Ф. И. Кинетика электроосаждения нанокomпозиционных покрытий Ni-ZrO₂ из метансульфонатных электролитов / Ф. И. Данилов, Ю. Е. Скнар, Н. В. Амируллоева, И. В. Скнар // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52. – № 5. – с. 555-560.
56. Kariapper, A. Further Studies on the Mechanism of Formation of Electrodeposited Composite Coatings / A. Kariapper, J. Forester // *Transactions of the institute of Metal Finishing*. – 1974. – Vol. 52. – P. 87-91.
57. Hwang, B. J. Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt / B. J. Hwang, C. S. Hwang // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1993. – Vol. 140. – P. 979-984.
58. Vereecken, P. M. Particle codeposition in nanocomposite films / P. M. Vereecken, I Shao, P. C. Searson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – Vol. 147. – P. 2572-2575.

59. Дасоян, М. А. Технология электрохимических покрытий / М. А. Дасоян, М. Я. Пальмская, Е. В. Сахарова. // Машиностроение, 1989. – 391 с.
60. Томилов, А. П. Прикладная электрохимия / под ред. А. П. Томилова // Химия, 1984. – 520 с.
61. Вайнер, Я. В. Технология электрохимических покрытий / Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. // Машиностроение, 1962. – 467 с.
62. Зайдман, Г. Н. Электроосаждение железа / под ред. Г. Н. Зайдмана // Штинница, 1990. – 171 с.
63. Сидельникова, С. П. Исследование катодной поляризации и наводораживания осадков при электроосаждении железа из метансульфонатных и сульфатных электролитов / С. П. Сидельникова, Ю. Н. Петров, Ю. С. Городецкий // Защита металлов. – 1974. – № 2. – С. 187-190.
64. Зайдман, Г. Н. Электролитическое осаждение железа / под ред. Г. Н. Зайдман // Штинница, 1990. – 195 с.
65. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия Справочник по применению // М.: Техносфера, 2006. – 220 с.
66. Гузун, М. В. Структура, физико - механические и эксплуатационные свойства композиционных покрытий на основе железа и его сплавов / М. В. Гузун, Ж. И. Бобанова // Электронная обработка материалов. – 2006. – №5. – С. 20-27.
67. Ревенко, В. Г., Коррозионное и электрохимическое поведение композиционных электрохимических покрытий на основе железа / В. Г. Ревенко, Т. В. Козлова, Г. А. Астахов // Защита металлов. – 2003. – Т.39, №1 – С. 84-87.
68. Pan, B. Electrodeposition of Fe–diamond composite material for manufacture of diamond tools / B. Pan, X. Fang, Y. Tian // Applied Mechanics and Materials. – 2010. – Vol. 37. – P. 398-401.
69. Fu, P. Study on preparation and properties of Fe–SiC composite coatings /

- P. Fu, C. Zhao, H. Tian // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 183. – P. 1539-1542.
70. Zhou, P. Behavior of Fe/nano-Si particles composite electrodeposition with a vertical electrode system in a static parallel magnetic field / P. Zhou // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 111. – P. 126-135.
71. Spanou, S. Ni/nano TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications / S. Spanou, E. A. Pavlatou // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 2547-2555.
72. Bagheri, P. Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear / P. Bagheri, M. Farsam, A. B. Mousavi // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 3804-3810.
73. Alieltoum, M. S. Electrodeposition and Characterization of Nickel-Titania Nanocomposite Coatings from Gluconate Baths / M. S. Alieltoum, A. M. Baraka, M. Saber, E. Lfatih, A. Hassan // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – Vol. 2. – P. 1-6.
74. Chen, W. Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni-TiO₂ composite coatings / W. Chen, Y. He, W. Gao // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 2487-2492.
75. Yousefpour, M. Characterization and selection of optimal parameters to achieve the best tribological performance of the electrodeposited Cr nanocomposite coating / M. Yousefpour, A. Rahimi // *Materials and Design*. – 2014. – Vol. 54. – P. 382-389.
76. Mokabber, T. Effect of electroplating parameters on properties of Zn-nano-TiO₂ composite coatings / T. Mokabber, S. Rastegari, H. Razavizadeh // *Surface Engineering*. – 2013. – Vol. 29. – P. 41-45.
77. Linsebigler, A. L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – P. 375-358.
78. Tanaka, K. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action / K. Tanaka, F. V. Mario // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Vol. 187. – P. 73-76.

79. Munuera, G. Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO_2 surfaces / G. Munuera, A. R. Gonzalez-Eliphe, V. Rives-Arnau, A. Navio, P. Malet, J. Soria // Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. – 1985. – Vol. 21. – P. 113-126.
80. Артемьев, Ю. М. Введение в гетерогенных фотокатализ / Ю. М. Артемьев, В. К. Рябчук // Издательство СПбГУ. 1999. – 304 с.
81. Zhu, Y. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes / Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, Chemical Communications. – 2001. – Vol. 24. – P. 2616-2617.
82. Landmann, M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 / M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 1-6.
83. Yu, J. G. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes / J. G. Yu, H. G. Yu, B. Cheng // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 249. – P. 135-142.
84. Lee, S. C. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of preferentially oriented TiO_2 films / S. C. Lee, H. G. Yu, J. G. Yu // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 295. – P. 60-68.
85. Guillard, C. Why inorganic salts decrease the TiO_2 photocatalytic efficiency / C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann // International Journal of Photoenergy. – 2005. – Vol. 7. – P. 1-9.
86. Yu, J. Preparation and photocatalytic activity of multi-modally macro/mesoporous titania / J. Yu, W. Wang, B. Chen et al. // Research on Chemical Intermediates. – 2009. – Vol. 35. – P. 653-665.
87. Thompson, T. L. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO_2 – New Photochemical Processes / T. L. Thompson, J. T. Yates // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106. – P. 4428-4453.
88. Tang, H. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 75. – P. 2042-2047.

89. Asahi, R. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 / R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman // *Physical Review*. – 2000. – Vol. 61. – P. 7459-7465.
90. Luca, V. Structural and electronic properties of sol–gel titanium oxides studied by X–ray absorption spectroscopy / V. Luca, S. Djajanti, R. F. Howe // *Physical Review*. – 1998. – Vol. 102. – P. 10650-10657.
91. Sanjines, R. Electronic structure of anatase TiO_2 oxide / R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. J. Levy // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75. – P. 45-51.
92. Тусжинский, В. Д. Свойства метансульфокислоты и ее применение в электрохимических системах / В. Д. Тусжинский // *Электрохимия*. – 1990. – С. 249-251.
93. Malzahn, D. E. Pat. U.S. N 4500047, Assigned to Permwolt Corporation. – 1984.
94. Sumathi, S. Polyacrylamide-methanesulfonic acid gel polymer electrolytes for tin-air battery / S. Sumathi, V. Sethuprakash, W. J. Basirun, I. Zainol, M. Sookhakian // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2014. – Vol. 69. – P. 480-487.
95. Gernon, M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // *Green Chemistry*. – 1999. – Vol. 1. – P. 127-140.
96. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
97. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 405 с.
98. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // *Surface Science Reports*. – 2003. – Vol. 48. – P. 53-229.
99. Vetter, K. J. *Electrochemical Kinetics*; Beckenstein, S.; Hoard, B., Translators; Academic Press: New York, NY, USA, 1967.

100. Protsenko, V. S. Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, I. V. Smenova, F. I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87. – P. 283-288.
101. Orowan, E. Symposium on internal stresses / E. Orowan // Metals and alloys. London: Institute of Metals. – 1948. – P. 451-453.
102. Baez, V. B. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes / J. E. Graves, D. Pletcher // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1992. – Vol. 340. – P. 273-286.
103. Shibli, S. A. Development of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mixed oxide in corporate Ni/P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. / S. A. Shibli, J. N. Sebeelamol // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 2271-2282.
104. Safizadeh, F. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – P. 256-273.
105. Shervedani, R. K. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy / R. K. Shervedani, A. R. Madram // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53. – P. 426-433.
106. Macdonald, D. D. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy / D. D. Macdonald // Electrochimica Acta. – 1990. – Vol. 35. – P. 1509-1525.
107. Elezovic, N. R. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe/Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution / N. R. Elezovic, V. D. Jovic, N. V. Krstajic // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 5594-5601.
108. Shibli, S. A. Development of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mixed oxide in corporate Ni/P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. / S. A. Shibli,

- J. N. Sebeelamol // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 2271-2282.
109. Mulder, W. H. An explanation of depressed semicircular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions / W. H. Mulder, J. H. Sluyters // Electrochimica Acta. – 1988. – Vol. 33. – P. 303-310.
110. Najafi Sayar, P. Comparison of anodic dissolution, surface brightness and surface roughness of nanocrystalline nickel coatings with conventional decorative chromium coatings / P. Najafi Sayar, M. E. Bahrololoom // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39. – P. 2489-2496.
111. Trasatti, S. Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O. A. Petrii // Pure and Applied Chemistry. – 1991. – Vol. 63. – P. 711-734.
112. Gierlotka, D. Production and properties of electrolytic Ni-P-TiO₂ composite layers / D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagiewka // Journal of Applied Electrochemistry. – 1997. – Vol. 27. – P. 1349-1354.
113. Doyle, R. L. Kinetics and mechanistic aspects of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide films in base / R. L. Doyle, M. E. G. Lyons // Journal of The Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 160. – P. 142-154.
114. Lyons, M. E. G. Oxygen evolution at oxidised ironelectrodes: a tale of two slopes / M. E. G. Lyons, R. L. Doyle // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – P. 9488-9501.
115. Song, L. J. Effect of carbon content on Ni-Fe-C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater / L. J. Song, H. M. Meng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 10060-10066.
116. Krstajic, N. V. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: the Ni-Mo Oxcoatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO₃ powder particles / N. V. Krstajic, L. Gajic-Krstajic, U. Lacnjevac, B. M. Jovic // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 6441-6449.

117. Krstajic, N. V. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part II: the Ni-MoO₂ coatings electrodeposited from nickel chloride-ammonium chloride bath containing MoO₂ powder particles / N. V. Krstajic, L. Gajic-Krstajic, U. Lacnjevac, B. M. Jovic // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 6450-6459.
118. Vasil'eva, E. A. Electrodeposition of Composite Fe-TiO₂ Coatings from Methanesulfonate Electrolyte / E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. Vol. 52. – P. 532-537.
119. Цуркан, А. В. Електровиділення водню і кисню на гальванічних покриттях Fe та Fe/TiO₂, одержаних з метансульфонатних електролітів / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 5. – С. 47-51.
120. Danilov, F. I. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / F. I. Danilov, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – P. 7363-7372.
121. Protsenko V. S., Vasil'eva E. A., Tsurkan A. V., Danilov F. I. Electrodeposition of electrocatalytic and photocatalytic Fe/TiO₂ composite coatings using methanesulfonate electrolytes // Electrospinning and Electroplating: Fundamentals, Methods and Applications. – Ed. Toby Jacobs. – Nova Science Publishers. Inc., New York. – 2017. – P. 177-226. (ISBN 978-1-53612-363-0, e-ISBN 978-1-53612-389-0).
122. Патент на корисну модель № 107045 Україна, МПК (2016) C25D 3/20. Електроліт для електроосадження твердих покриттів на основі заліза / Данилов Ф. Й., Проценко В. С., Васильєва О. О., Цуркан А. В.; Власник: Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 2015 07866 ; заявл. 07.08.2015 ; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

123. Tsurkan A. V. Fe/TiO₂ composite coatings: electrodeposition and application for photo-catalytic dye degradation / A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Міжнародна наукова конференція молодих вчених, аспірантів та студентів «ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine», 19 травня 2016 р.: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 97.
124. Васильєва О. О. Електрохімічне осадження композиційних покриттів на основі заліза з метансульфонатного електроліту / О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VII Український з'їзд з електрохімії «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво», 21–25 вересня 2015 р.: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 103.
125. Tsurkan A. V. Electrodeposited Fe/TiO₂ composite coatings as a photocatalyst for wastewater treatment / A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // VII Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження», 30 вересня–2 жовтня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 132.
126. Цуркан А. В. Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe-TiO₂ / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 19–21 травня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 42.
127. Цуркан А. В. Фото- та електрокаталітична активність композиційних покриттів Fe/TiO₂, осаджених з метансульфонатного електроліту / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, В. С. Проценко // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11–13 травня 2016 р.: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 63.
128. Tsurkan A. V. Photo- and electrocatalytic activity of Fe/TiO₂ composite coatings from methanesulfonate electrolyte / A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, F. I. Danilov // IX Українська наукова конференція студентів,

аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 166.

129. Проценко В. С. Електроосадження композиційних покриттів залізо/діоксид титану з суспензійних електролітів для використання у ролі фотокаталізаторів / В. С. Проценко, О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, Ф. Й. Данилов. // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології», 21–23 листопада 2016 р.: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 126.

130. Protsenko V. S. Composite coatings iron/titania obtained from an electrolyte on the basis of methanesulphonic acid / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, F. I. Danilov // XI Міжнародна науково-практична конференція «Prospects of world science – 2015», 30 липня–7 серпня 2015 р.: тези доповідей. – Sheffield (United Kingdom), 2015. – С. 29-31.

131. Цуркан А. В. Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ з колоїдного електроліту, що містить титан (IV) оксид / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології». 26–28 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Дніпро, 2017. – С. 51.

132. Васильєва О. О. Електроосадження функціональних композиційних покриттів на основі заліза / О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, А. А. Кітик, В. С. Проценко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27–29 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 60.

133. Hamlaoui, Y. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions. Part I. Electrochemical and analytical characterization / Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rebere, L. Tifouti, J. Creus // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 113. – P. 650-657.

134. Hamlaoui, Y. Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG / Y. Hamlaoui, L. Tifouti, C. Remazeilles, F. Pedraza // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 120. – P. 172-180.
135. Yang, L. Electrodeposition of cerium oxide films and composite / L. Yang, X. Pang, G. Fox-Rabinovich, S. Veldhuis, I. Zhitomirsky // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – P. 1-7.
136. Zhou, X. Beneficial effects of CeO_2 addition on microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni nanocrystalline coatings / X. Zhou, Y. Shen // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 235. – P. 433-446.
137. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition, CRC Press, 2003 – 2004.
138. Kulp, E. A. Electrodeposition of nanometer-thick ceria films by oxidation of cerium(III)-acetate / E. A. Kulp, S. J. Limmer, E. W. Bohannon, J. A. Switzer // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178. – P. 749-757.
139. Mulder, W. H. An explanation of depressed semi-circular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions / W. H. Mulder, J. H. Sluyters // *Electrochimica Acta*. – 1988. – Vol. 33. – P. 303-310.
140. Danilov, F. I. Estimation of the protective ability of chromium coatings deposited from sulfate and methanesulfonate electrolytes based on Cr(III) / F. I. Danilov, V. S. Protsenko, A. A. Kityk // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2014. – Vol. 50. – P. 672-678.
141. Atkins, P. *Physical Chemistry* / P. Atkins, J. Paula // Oxford University Press, New York, 2005.
142. Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S. S. Mao // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – P. 2891-2959.
143. Protsenko, V. S. Fe/TiO₂ composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate

electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, A. A. Kityk, S. A. Korniy, F. I. Danilov // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – P. 136-146.

144. Tsurkan A. V., Vasil'eva E. A., Protsenko V. S., Danilov F. I. Electrochemical synthesis of protective ceria layers using methanesulfonate electrolytes // *Promising materials and processes in applied electrochemistry: Monograph* / Eds. V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. V. Linyucheva, I. V. Senyk, V. G. Khomenko. – KNUTD, Kyiv. – 2017. – P. 119-126. (ISBN 978-966-7972-79-0).

145. Цуркан, А. В. Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂, модифікованих діоксидом церію / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, С. А. Корній, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2016. – № 4. – С. 19-25.

146. Mital Gupta, S. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route / S. Mital Gupta // *Central European Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 10. – P. 279-294.

147. Chen, W. Sol-enhanced electroplating of nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings – The effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties / Chen W., Gao W. // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. – P. 6865-6871.

148. Nasirian, M. Modification of TiO₂ to enhance photocatalytic degradation of organics in aqueous solutions/ M. Nasirian, M. Mehrvar // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – P. 4072-4082.

149. Baura-Peña, M. P. Synthesis and characterization of a hydrated titanium(IV) oxide / M. P. Baura-Pena, M. J. Martínez-Lope, M. E. García-Clave // *Thermochimica Acta*. – 1991. – Vol. 179. – P. 89-97.

150. Hall, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. / E. O. Hall // *Proceedings of the Physical Society*. – 1951. – Vol. 64. – P. 747-753.
151. Petch, N. J. The upper yield stress of polycrystalline iron. / N. J. Petch // *Acta Metallurgica*. – 1964. – Vol. 12. – P. 59-65.
152. Hayden, B. E. Electrode coatings from sprayed titanium dioxide nanoparticles – behavior in NaOH solutions / B. E. Hayden, D. V. Malevich, D. Pletcher // *Electrochemistry Communications*. – 2001. – Vol. 3. – P. 390-394.
153. Ohtani, B. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions / B. Ohtani, Y. Ogawa // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1997. – Vol. 101. – P. 3746-3752.
154. Pelaez, M. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery. // *Applied Catalysis*. – 2012. – Vol. 125. – P. 331-349.
155. Цуркан, А. В. Электроосаждения композиционных гальванопокрытий Fe–TiO₂ з колоїдного електроліту / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, Т. О. Чейпеш, С. А. Корній, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2017. – № 5. – С. 19-26.
156. Protsenko, V. S. Electrochemical synthesis and properties of iron–titanium dioxide composite coatings / V. S. Protsenko, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, T. O. Cheipesh, F. I. Danilov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90. – P. 1148-1153.
157. Protsenko, V. S. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings / V. S. Protsenko, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, T. O. Cheipesh, F. I. Danilov // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 100. – P. 32-41.

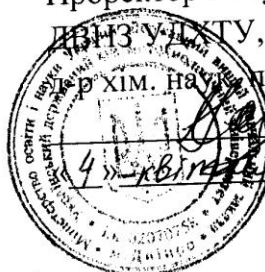
ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ УДХТУ,

д-р хім. наук, професор



О. В. Харченко

2018 р.

Акт

впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ
 результатів дисертаційної роботи Цуркан Анни Вікторівни
 «Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO_2 »

Цим актом засвідчується, що результати дисертаційної роботи
 «Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO_2 »
 використовуються при підготовці студентів факультету технології
 неорганічних речовин ДВНЗ УДХТУ на кафедрі фізичної хімії, а саме: при
 викладанні лекційного курсу та виконанні лабораторних робіт з дисципліни
 «Фізична хімія» (спеціальність 161–Хімічні технології, 101–Екологія).

Декан факультету ТНР,

канд. хім. наук, доцент

Зав. каф. фізичної хімії,

д-р хім. наук, професор

Д. А. Сухомлин

О. Б. Веліченко

ДОДАТОК Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

1. Protsenko V. S., Vasil'eva E. A., Tsurkan A. V., Danilov F. I. Electrodeposition of electrocatalytic and photocatalytic Fe/TiO₂ composite coatings using methanesulfonate electrolytes // *Electrospinning and Electroplating: Fundamentals, Methods and Applications*. – Ed. Toby Jacobs. – Nova Science Publishers. Inc., New York. – 2017. – P. 177-226. (ISBN 978-1-53612-363-0, e-ISBN 978-1-53612-389-0).
2. Tsurkan A. V., Vasil'eva E. A., Protsenko V. S., Danilov F. I. Electrochemical synthesis of protective ceria layers using methanesulfonate electrolytes // *Promising materials and processes in applied electrochemistry: Monograph* / Eds. V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. V. Linyucheva, I. V. Senyk, V. G. Khomenko. – KNUTD, Kyiv. – 2017. – P. 119-126. (ISBN 978-966-7972-79-0).
3. Vasil'eva, E. A. Electrodeposition of Composite Fe–TiO₂ Coatings from Methanesulfonate Electrolyte / E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2016. Vol. 52. – P. 532-537.
4. Danilov, F. I. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / F. I. Danilov, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 7363-7372.
5. Protsenko, V. S. Fe/TiO₂ composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, A. A. Kityk, S. A. Korniy,

F. I. Danilov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 5. – P. 136-146.

6. Цуркан, А. В. Електроосадження композиційних гальванопокриттів Fe–TiO₂ з колоїдного електроліту / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, Т. О. Чейпеш, С. А. Корній, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 5. – С. 19-26.

7. Protsenko, V. S. Electrochemical synthesis and properties of iron–titanium dioxide composite coatings / V. S. Protsenko, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, T. O. Cheipesh, F. I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90. – P.1148-1153.

8. Protsenko, V. S. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings / V. S. Protsenko, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, T. O. Cheipesh, F. I. Danilov // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 100. – P. 32-41.

9. Цуркан, А. В. Електровиділення водню і кисню на гальванічних покриттях Fe та Fe/TiO₂, одержаних з метансульфонатних електролітів / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 5. – С. 47-51.

10. Цуркан, А. В. Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂, модифікованих діоксидом церію / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, С. А. Корній, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – № 4. – С. 19-25.

11. Патент на корисну модель № 107045 Україна, МПК (2016) C25D 3/20. Електроліт для електроосадження твердих покриттів на основі заліза / Данилов Ф.Й., Проценко В.С., Васильєва О.О., Цуркан А.В.; Власник : Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 2015 07866 ; заявл. 07.08.2015 ; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

12. Васильєва О. О. Електрохімічне осадження композиційних покриттів на основі заліза з метансульфонатного електроліту / О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VII Український з'їзд з електрохімії «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво», 21–25 вересня 2015 р.: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 103.

13. Tsurkan A. V. Electrodeposited Fe/TiO₂ composite coatings as a photocatalyst for wastewater treatment / A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // VII Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження», 30 вересня–2 жовтня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 132.

14. Цуркан А. В. Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe-TiO₂ / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 19–21 травня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 42.

15. Васильєва О. О. Електроосадження функціональних композиційних покриттів на основі заліза / О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, А. А. Кітик, В. С. Проценко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27–29 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 60.

16. Protsenko V. S. Composite coatings iron/titania obtained from an electrolyte on the basis of methanesulphonic acid / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, F. I. Danilov // XI Міжнародна науково-практична конференція «Prospects of world science – 2015», 30 липня–7 серпня 2015 р.: тези доповідей. – Sheffield (United Kingdom), 2015. – С. 29-31.

17. Цуркан А. В. Фото- та електрокаталітична активність композиційних покриттів Fe/TiO₂, осаджених з метансульфонатного

електроліту / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, В. С. Проценко // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11–13 травня 2016 р.: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 63.

18. Tsurkan A. V. Photo- and electrocatalytic activity of Fe/TiO₂ composite coatings from methanesulfonate electrolyte / A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, F. I. Danilov // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», 29–30 березня 2016 р.: тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 166.

19. Проценко В. С. Електроосадження композиційних покриттів залізо/діоксид титану з суспензійних електролітів для використання у ролі фотокаталізаторів / В. С. Проценко, О. О. Васильєва, А. В. Цуркан, Ф. Й. Данилов. // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології», 21–23 листопада 2016 р.: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 126.

20. Tsurkan A. V. Fe/TiO₂ composite coatings: electrodeposition and application for photo-catalytic dye degradation / A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Міжнародна наукова конференція молодих вчених, аспірантів та студентів «ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine», 19 травня 2016 р.: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 97.

21. Цуркан А. В. Електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ з колоїдного електроліту, що містить титан (IV) оксид / А. В. Цуркан, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології». 26–28 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Дніпро, 2017. – С. 51.