

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ЦУРКАН АННА ВІКТОРІВНА



УДК 544.6:621.357

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ПОКРИТТІВ Fe/TiO₂**

02.00.05 – Електрохімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Данилов Фелікс Йосипович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-
технологічний університет»,
директор НДІ Гальванохімії

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

кандидат хімічних наук, доцент
Коробов Віктор Іванович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара,
завідувач кафедрою фізичної та неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться «27» червня 2018 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, аудиторія 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий «26» травня 2018 року.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради



Т. Є. Бутиріна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 багатокomпонентних 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/TiO_2 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 осаження 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 TiO_2 та/або окисно-відновних форм Ti_2O_3 - TiOH , що підсилюють електрокаталітичний вплив).

Практичне значення одержаних результатів

Отриманий комплекс експериментальних даних стосовно впливу складу електроліту та умов електролізу на вміст TiO_2 у композиційних покриттях Fe/TiO_2 , 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 р.); 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, показано зв'язок дослідження з державними науковими програмами, наведено наукову новизну і практичну цінність роботи.

У **першому розділі** надано огляд наукових праць за темою дисертації і постановку задачі дослідження. Виконано аналіз робіт, присвячених закономірностям електроосадження композиційних покриттів (КЕП) та огляду їх функціональних властивостей. Детально розглянуті композиційні покриття на основі заліза та покриття, що містять у якості дисперсної фази TiO_2 .

У **другому розділі** наведено опис матеріалів, методик досліджень і вимірювальної апаратури. Аналіз хімічного складу покриттів виконували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX, Oxford INCA Energy 350) та хімічного аналізу. Електрохімічні дослідження (вольтамперометрія, хроноамперометрія, електродна імпедансна спектроскопія) здійснювали за допомогою потенціостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry, США). Фотокаталітичні властивості отриманих КЕП оцінювали з використанням ультрафіолетової лампи ОУФБ-04 (180-275 нм). Концентрацію барвників визначали фотоколориметричним методом за допомогою фотоколориметра КФК-2-УХЛ 4.2. Мікротвердість КЕП визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Морфологію поверхні покриттів вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії з використанням електронних мікроскопів REM-106I та Zeiss EVO 40XVP. Рентгенофазний аналіз (XRD) виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-3.0 в монохроматизованому Cu-K_α випромінюванні.

Третій розділ присвячено вивченню впливу складу електроліту і режиму електролізу на електроосадження композиційних наноструктурованих покриттів Fe/TiO_2 (P25 Degussa) з метансульфонатного електроліту (1,25 М $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{pH} \sim 1,3$, $T = 298 \text{ K}$), що містить у якості дисперсної фази TiO_2 (P25 Degussa) у вигляді порошку.

Седиментаційний аналіз суспензійного метансульфонатного електроліту, в який був введений порошок, показав, що середній розмір часточок дисперсної фази складає ~ 1 мкм. Склад синтезованих КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) визначався методом хімічного аналізу. Вміст TiO_2 у КЕП збільшується при зменшенні густини струму та при зростанні концентрації TiO_2 у електроліті (рис. 1).

Зростальний характер залежностей, наведених на рис. 1, з поступовим досягненням граничного значення при високих концентраціях, обумовлений ленгмюрівським типом ізотерми адсорбції та дозволяє припустити, що кінетика електроосадження КЕП може бути описана моделлю Гуглієльмі. В основу цієї моделі покладено уявлення про те, що включення часточок дисперсної фази у

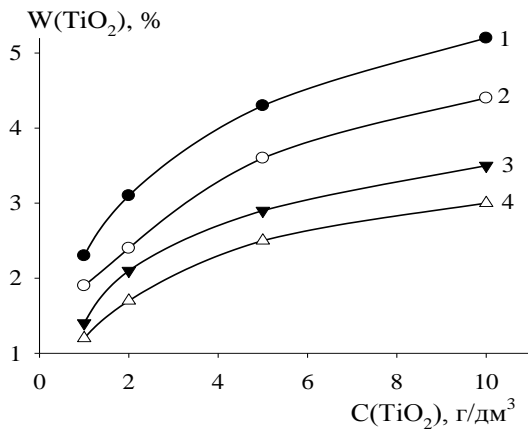
металічну матрицю відбувається внаслідок їх адсорбції на електроді. Припускається, що адсорбція протікає у дві стадії. На першій стадії часточки дисперсної фази наближаються до електродної поверхні та закріплюються на ній, лишаючись вкритими адсорбованими іонами металу. На другій стадії часточки повністю втрачають свої іонні та сольватні оболонки та міцно закріплюються на поверхні.

За визначенням Гуглієльмі, друга стадія адсорбції необоротна, оскільки на цьому етапі електрохімічно відновлюються іони металу, які на першій стадії були адсорбовані на поверхні часточок дисперсної фази.

Втім, при виведенні основного кінетичного рівняння Гуглієльмі нехтував вмістом дисперсних часточок у металічній матриці. Враховуючи, що даний параметр не є нехтовно малим, нами була використана вдосконалена модель Гуглієльмі (В. Bahadormanesh, А. Dolati // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 504. – P. 514–518), основне рівняння якої має вигляд:

$$\frac{C(1-\alpha)^{(2-B/A)}}{\alpha} = \frac{M i_0^{B/A}}{nF \rho_m \nu_0} i^{(1-B/A)} \left(\frac{1}{k} + C \right), \quad (1)$$

Рис. 1 – Залежності вмісту діоксиду титану у КЕП від концентрації TiO_2 в електроліті за різних густин струму, $\text{A}/\text{дм}^2$:
(1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20



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; 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; B і ν_0 – константи, що описують кінетику процесу включення часточок неметалічної фази у композиційне покриття і аналогічні константам A і i_0 для електрохімічного процесу.

На рисунку 2 зображені експериментальні дані з рис. 1 у координатах $C(1-\alpha)^{(2-B/A)}/\alpha = f(C)$, які, згідно з рівнянням (1), являють собою родину прямих ліній, що перетинаються на осі абсцис у одній точці.

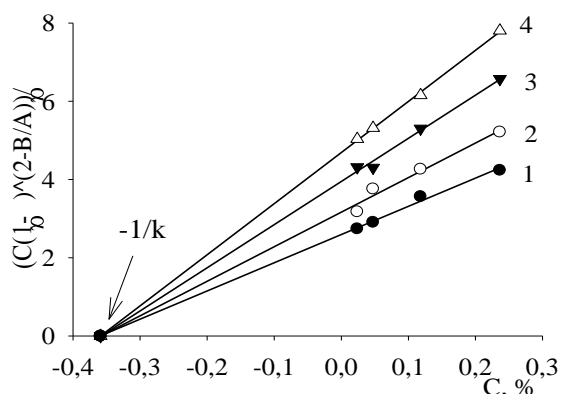


Рис. 2 – Обробка експериментальних даних рис. 1 у координатах Гуглієльмі для електроосадження Fe/TiO_2 (P25 Degussa) при різних густинах струму, $\text{A}/\text{дм}^2$:
(1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20

З отриманих залежностей, наведених на рисунку 2, був обчислений адсорбційний коефіцієнт $k=2,8$, який є константою адсорбційної рівноваги ленгмюрівського типу та характеризує інтенсивність взаємодії часточок дисперсної фази та металічної матриці.

КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) є рівномірними і компактними світло-сірими осадами. Товщина цих покриттів може сягати кількох десятків мікрометрів із збереженням хорошої адгезії до основи. Як видно з рис. 3, на поверхні КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) наявні агломеровані часточки TiO₂ із середнім розміром кілька мікрометрів.

У таблиці 1 наведені результати EDX на ділянках 1, 2, зазначених на рис. 3.

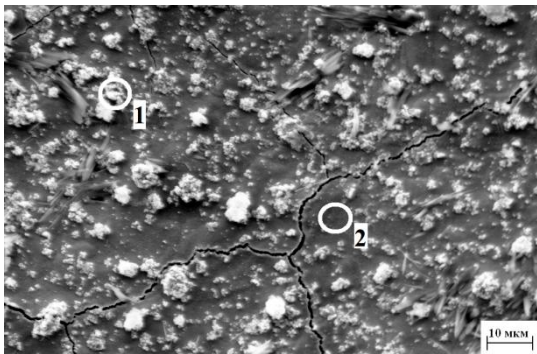


Рис. 3 – СЕМ зображення та області EDX - спектрів поверхні покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 5% TiO₂

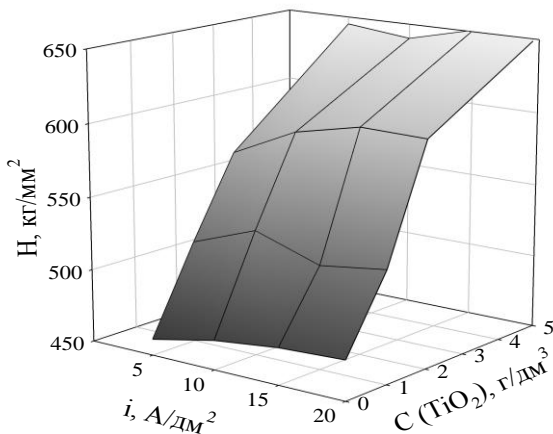


Рис. 4 – Залежність мікротвердості КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) від катодної густини струму при різній концентрації TiO₂ у суспензії

Таблиця 1

Хімічний склад КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (мас.%) на ділянці 1 і 2 (рис. 3)

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

Поверхня композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa) неоднорідна за своєю структурою та складом, що може забезпечувати як зростання площі поверхні, так і збільшення активних ділянок.

Включення часточок TiO₂ (P25 Degussa) у залізну матрицю приводить до помітного збільшення мікротвердості покриттів (рис. 4), що, вочевидь, обумовлене ефектом дисперсійного зміцнення (механізм Орована).

Електрокаталітична поведінка покриттів Fe і Fe/TiO₂ (P25 Degussa) оцінювалася за допомогою циклічної вольтамперометрії у 1 М NaOH. Катодні поляризаційні криві добре лінеаризуються у координатах Тафеля. Тафелевські константи для реакції електровиділення водню (РЕВ) наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

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, РЕВ прискорюється при зростанні вмісту діоксиду титану в покритті. Значення константи b , що виявилось близьким до $-0,12$ В, свідчить на користь того, що РЕВ відбувається за механізмом Фольмера-Гейровського (тобто уповільнений розряд з наступною електрохімічною десорбцією водневих атомів).

Для отримання більш вичерпних даних про кінетику РЕВ використовували метод електродної імпедансної спектроскопії (ЕІС). Діаграми Найквіста були отримані як при стаціонарному потенціалі, так і при різних значеннях поляризації виділення водню на «чистому» покритті Fe і на композитах.

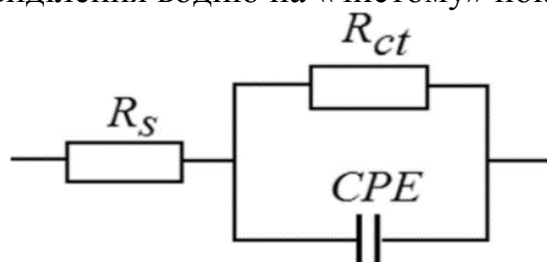


Рис. 5 – Еквівалентна електрична схема, що моделює реакції на межі поділу твердий електрод/розчин

Для інтерпретації отриманих експериментальних даних, за допомогою програми Echem Analyst, була синтезована еквівалентна схема (рис. 5). Обрана еквівалентна схема містить поляризаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct}); елемент постійної фази, що характеризує будову границі поділу фаз «твердий електрод/розчин» (CPE) та омичний опір розчину (R_s). Розраховані кінетичні параметри наведені у таблиці 3.

Порівнюючи значення Q для Fe та КЕП, можна зробити висновок, що композити Fe/TiO₂ (P25 Degussa) мають більш розвинену поверхню, ніж «чисті» залізні покриття. Окрім того, виникнення на поверхні ділянок з підвищеними каталітичними властивостями може бути фактором, який впливає на активність КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) по відношенню до РЕВ. Дане явище може бути безпосередньо пов'язане з наявністю TiO₂ та/або окисно-відновних форм Ti₂O₃-TiOH, що підсилюють електрокаталітичний вплив на РЕВ.

Таблиця 3

Параметри елементів еквівалентної схеми при інтерпретації даних щодо імпедансу реакції електровиділення водню

Електрод	Поляризація	R_s , Ом	R_{ct} (кОм·см ²)	$Q \cdot 10^3$ (Ом с 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

Вольтамперометричні криві реакції електровиділення кисню (РЕК) також лінеаризуються у координатах Тафеля. У ряду електродних матеріалів Fe, Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 2% TiO₂ та 5% TiO₂ (тобто при зростанні вмісту діоксиду титану в композиційному покритті) значення струму обміну зростає, отже електрокаталітична активність щодо РЕК підвищується.

Фотокаталітичну активність КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) оцінювали за зміною константи швидкості реакції деколоризації барвника метилового оранжевого (МО) у лужному середовищі (рис. 6).

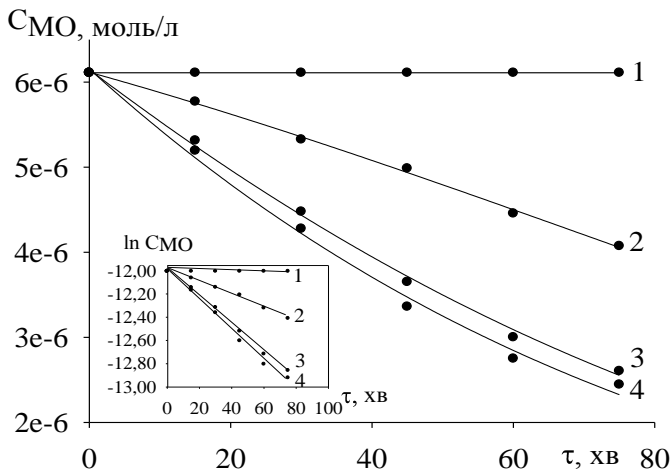


Рис. 6 – Кінетичні криві розкладання метилового оранжевого (0,1 М NaOH):
1 – у темноті;
2 – під дією УФ-випромінювання за відсутності каталізатора (фотоліз);
3, 4 – під дією УФ-випромінювання у присутності каталізатора КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) 2 та 5% TiO₂, відповідно

Для наочності наведені формальні константи швидкості деколоризації метилового оранжевого, обчислені як тангенси кутів нахилу залежностей "логарифм концентрації МО, час" (табл. 4).

Таблиця 4
Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника МО

Каталізатор	Константа швидкості, хв ⁻¹
Без каталізатора	0,0054
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) 2%	0,0120
Fe/TiO ₂ (P25 Degussa) 5%	0,0135

Як видно, за присутності в системі каталізаторів Fe/TiO₂ (P25 Degussa), швидкість реакції розкладання МО прискорюється, що свідчить про наявність фотокаталітичного ефекту. При збільшенні вмісту TiO₂ у КЕП фотокаталітична активність підвищується.

У четвертому розділі наведені результати модифікації залізної матриці композиту Fe/TiO₂ (P25 Degussa) плівкою CeO₂, що дозволяє суттєво підвищити корозійну стійкість КЕП та використовувати модифіковані покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa)/CeO₂ у ролі фотокаталізаторів при очищенні водних розчинів від органічних забруднювачів не тільки у сильно лужних розчинах, але й у нейтральних. Захисну плівку CeO₂ синтезували на поверхні КЕП Fe/TiO₂ (P25 Degussa) з розчину метансульфонату церію(III) з концентрацією 0,5 М Ce(CH₃SO₃)₃ (рН 1,3, T=298 К) шляхом катодної обробки при 0,025-0,1 А/дм².

На рис. 7 наведено SEM зображення покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (5% TiO₂), з плівкою CeO₂. У таблиці 5 наведені результати EDX аналізу для ділянок 1, 2, які вказані на рис. 7. При обробці електродів у розчинах, що містять метансульфонат церію(III), при густинах струму ~0,3 А/дм² та вище утворюються

крихкі об'ємні шари оксиду церію світло-жовтого кольору, які осипаються з поверхні електрода. Для формування компактних, добре зчеплених з основою захисних шарів CeO_2 , густина струму не повинна перевищувати $0,3 \text{ А/дм}^2$.

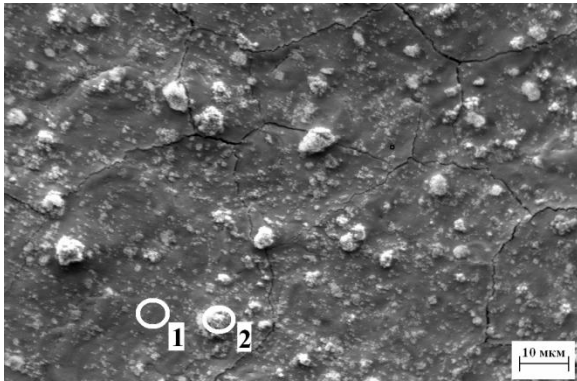


Рис. 7 – СЕМ зображення та області EDX - спектрів покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 (5% TiO_2)

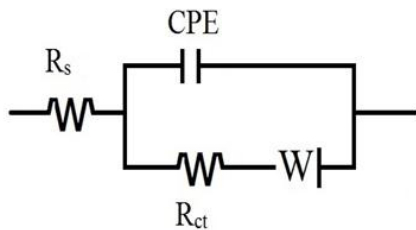


Рис. 8 – Еквівалентна електрична схема, що моделює реакції на межі поділу твердий електрод/розчин

Таблиця 5
Хімічний склад покриття на ділянках, вказаних на рис. 7

Елемент	Вміст, мас. %	
	ділянка 1	ділянка 2
O	4,36	61,16
Ti	-	12,87
Fe	94,66	25,33
Ce	0,98	0,64

Для отримання даних про кінетику процесу корозії електродів використовували метод ЕІС. Діаграми Найквіста для покриттів Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 мають більш складний вигляд у порівнянні з покриттями Fe та Fe/TiO_2 (P25 Degussa). Значення імпедансу, виміряні у діапазоні високих частот, відповідали головним чином поверхневим характеристикам корозійної матриці Fe, тоді як плівка CeO_2 утворює тонкий пасивний бар'єрний шар, який відповідає за дифузійну поведінку і призводить до появи при низьких частотах додаткового опору Варбурга (W) в еквівалентній схемі електрода (рис. 8).

Розраховані кінетичні параметри наведені у таблиці 6.

Таблиця 6
Параметри елементів еквівалентної схеми при інтерпретації даних щодо корозії

Електроди	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

Наявність плівки CeO_2 на поверхні електродів значно підвищує значення показника R_{ct} , що свідчить про гальмування корозійних процесів.

Фотокаталітична активність КЕП Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 була оцінена шляхом вивчення кінетики розкладання барвників метилового оранжевого та метиленового синього (МС) у нейтральному середовищі. Кінетичні криві процесу знебарвлення МО зображені на рис. 9.

При використанні фотокаталізатора із захисною плівкою CeO_2 утворення продуктів корозії не спостерігалось протягом щонайменше тижня експозиції у розчині, при цьому зберігалась висока фотокаталітична активність композита.

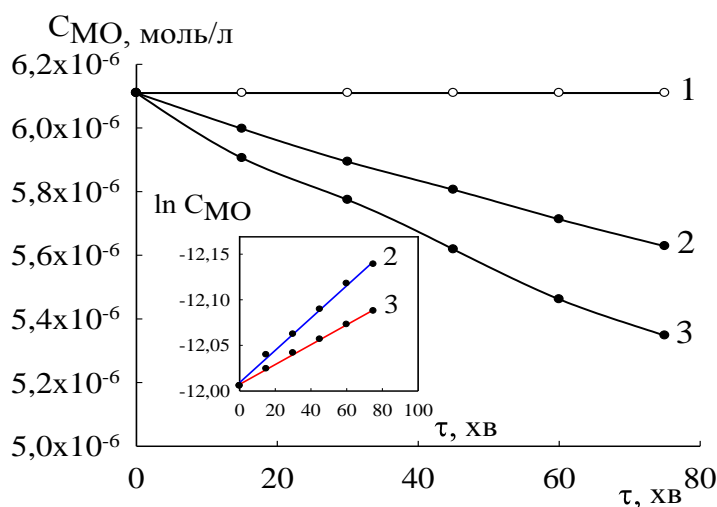


Рис. 9 – Кінетичні криві розкладання метилового оранжевого у нейтральному середовищі: 1 – без УФ-випромінювання; 2,3,4 – під дією УФ-випромінювання; 2 – без каталізатора; 3 – Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 (5% TiO_2)

Таблиця 7
Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника МО

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

Fe/TiO_2 (P25 Degussa) не впливає на фотокаталітичну активність як у лужних розчинах, так і в розчинах, близьких до нейтральних значень рН.

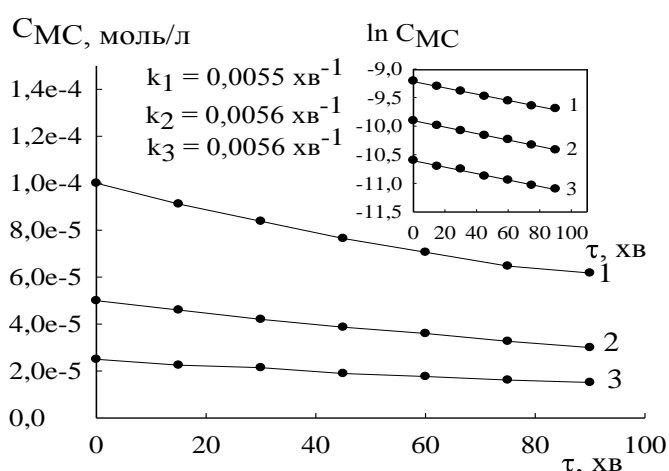


Рис. 10 – Кінетичні криві фотокаталітичного розкладання розчину барвника МС у присутності каталізатора Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2 (5% TiO_2)

Було показано, що плівка діоксиду церію не проявляє фотокаталітичних властивостей. Для цього проведено експеримент з використанням покриття Fe/CeO_2 , при якому кінетична крива співпадає з кривою фотолізу (рис. 9, крива 2). Електроосадження плівок CeO_2 на поверхні композитів

Оскільки нанесення плівки CeO_2 підвищує корозійну стійкість покриття Fe/TiO_2 (P25 Degussa), то з'являється можливість оцінити ефективність каталізатора по відношенню до реакції деколоризації барвника метиленового синього (МС), який є нестабільним у лужному середовищі (рис. 10). Розраховане значення константи швидкості деколоризації барвника МС у нейтральному середовищі становить $0,0056 \text{ хв}^{-1}$ незалежно від початкової концентрації барвника, що характерно для псевдопершого порядку реакції.

У п'ятому розділі визначені закономірності електроосадження наноструктурованих КЕП Fe/TiO₂ (Sol) з електролітів, що містять TiO₂ у вигляді золю, синтезованого методом гідролізу тетрабутоксититану; визначені фото- і електрокаталітичні характеристики синтезованих покриттів.

Середній розмір частинок TiO₂ у вихідному гідрозолі без додавання іонів-модифікаторів (TiO₂ (Sol)) та модифікованих іонами Ag⁺ (TiO₂ (Sol/Ag⁺)) становить ~48 нм і ~18 нм, відповідно. Після введення гідрозолу TiO₂ в об'єм метансульфонатного електроліту залізнення відбувається агрегація частинок, а колоїдна система стає полідисперсною. У колоїдному електроліті, що містить частинки титан(IV) діоксиду без модифікації іонами аргентуму(I), наявні дві фракції: з середнім діаметром частинок 70 нм та 887 нм. Модифікація золю іонами Ag⁺ суттєво підвищує агрегативну стійкість дисперсної фази у метансульфонатному електроліті залізнення: у системі присутні фракції із середніми діаметрами часточок 32 нм та 377 нм. Зменшення розміру наночастинок TiO₂ (Sol) при введенні до системи іонів аргентуму(I) може бути пов'язане, насамперед, з гальмуванням процесу зростання зародків за рахунок адсорбції іонів Ag⁺ на поверхні наночастинок титан(IV) діоксиду. Вміст TiO₂ (Sol) у КЕП збільшується зі зростанням його концентрації у електроліті та зменшується зі збільшенням густини струму (рис. 11).

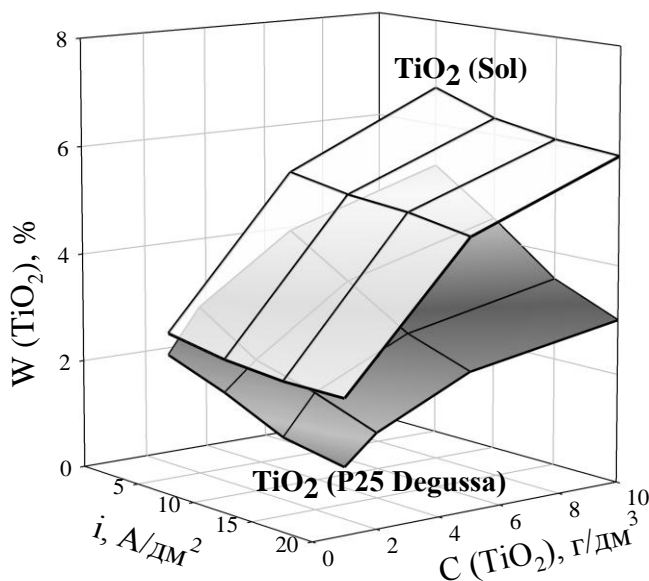


Рис. 11 – Залежності вмісту діоксиду титану в композиційному покритті від концентрації TiO₂ в електроліті, при різних густинах струму, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20

може бути пов'язана як з різними значеннями розміру частинок, так і з деякими відмінностями в структурі та складі TiO₂.

СЕМ зображення поверхні КЕП Fe/TiO₂ (Sol) наведені на рис. 12. Поверхня композитів Fe/TiO₂ (Sol) має вузлувату структуру з великою кількістю виступів. Аналіз покриттів Fe/TiO₂ (Sol) за допомогою EDX (табл. 8) вказує на наявність Fe, O, Ti та C, інших елементів не було виявлено.

Важливо відмітити, що вміст у КЕП TiO₂, який був введений до електроліту у вигляді гідрозолу вище, у порівнянні з TiO₂ (P25 Degussa), який вводили у вигляді порошку, за інших однакових умов, що ймовірно пов'язано з різними розмірами часточок. Модифікація TiO₂ іонами Ag⁺ суттєво не впливає на склад одержуваних композиційних покриттів.

Обробка даних, які наведені на рис. 11 дозволяє стверджувати, що кінетика впровадження частинок TiO₂ (Sol) до залізної матриці описується вдосконаленою моделлю Гугліельмі (рівн. 1). Розрахований адсорбційний коефіцієнт дорівнює k=13,05. Це значно вище, ніж значення, яке було отримане для частинок TiO₂ (P25 Degussa) (k=2,8). Ця різниця

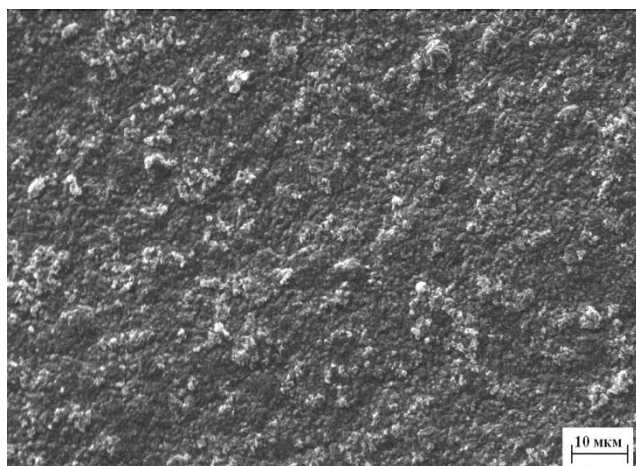


Рис. 12 – СЕМ зображення та EDX - спектри поверхні композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol)

Таблиця 8

Результати EDX – аналізу композиційного покриття Fe/TiO₂ (Sol)

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

Для визначення кристалічної модифікації синтезованого TiO₂ (Sol) був проведений XRD-аналіз золю TiO₂, який показав, що він представляє собою агрегати анатазу субмікронного розміру.

Введення нанорозмірних частинок у залізну матрицю з електроліту, що містить TiO₂ (Sol), призводить до утворення композитів з меншим розміром часточок титан(IV) діоксиду; саме тому, КЕП

Fe/TiO₂ (Sol) мають підвищену мікротвердість у порівнянні з покриттями Fe/TiO₂ (P25 Degussa) (рис. 13).

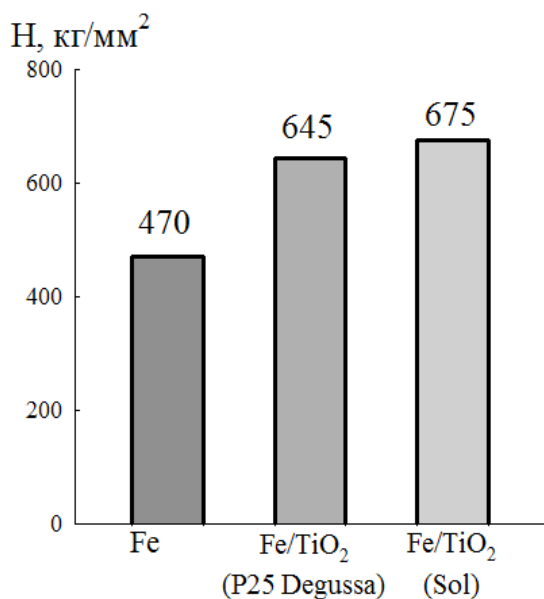


Рис. 13 – Мікротвердість покриттів Fe/TiO₂ (Sol) (5 % TiO₂)

Оцінювання електрокаталітичних властивостей покриттів Fe/TiO₂ (Sol) по відношенню до РЕВ і РЕК у 1 М NaOH здійснювалось за допомогою циклічної вольтамперометрії. Включення частинок TiO₂ (Sol) у композиційне покриття призводить до зменшення значень перенапруження РЕВ і РЕК у порівнянні з «чистим» покриттям Fe. Проте, як виявилось, 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 анатазу субмікронного розміру, каталітичні властивості якого значно нижчі, що і було підтверджено XRD-аналізом порошку 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. 14). Із порівняння отриманих значень констант швидкості (табл. 9) видно, що фотокаталітична активність КЕП Fe/TiO₂ (Sol) дещо менша, ніж для КЕП, що містить TiO₂ (P25 Degussa), що також може бути пов'язано з наявністю у складі КЕП анатазу субмікронного розміру.

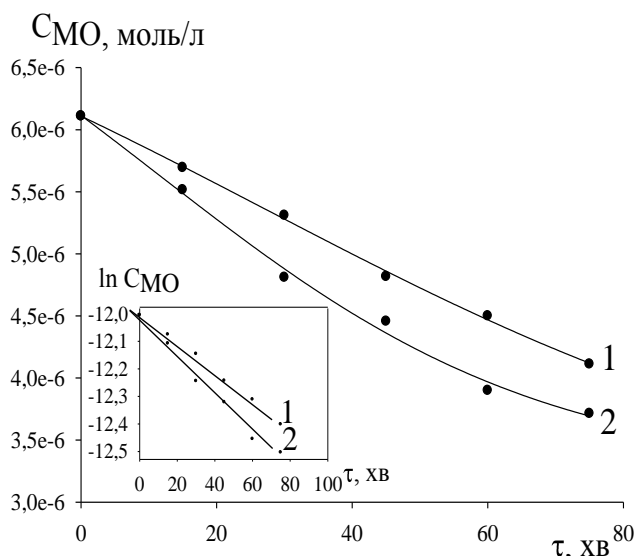


Рис. 14 – Кінетичні криві розкладання метилового оранжевого (0,1 М NaOH) під дією УФ-випромінювання з КЕП
1 – Fe/TiO₂ (Sol) 2%; 2 – Fe/TiO₂ (Sol) 5%

Таблиця 9

Формальні константи швидкості фотохімічної деструкції барвника MO

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

Модифікація золю титан(IV) діоксиду іонами сріблягента(I) суттєво змінює морфологію поверхні електроосаджених композитів (рис. 15).

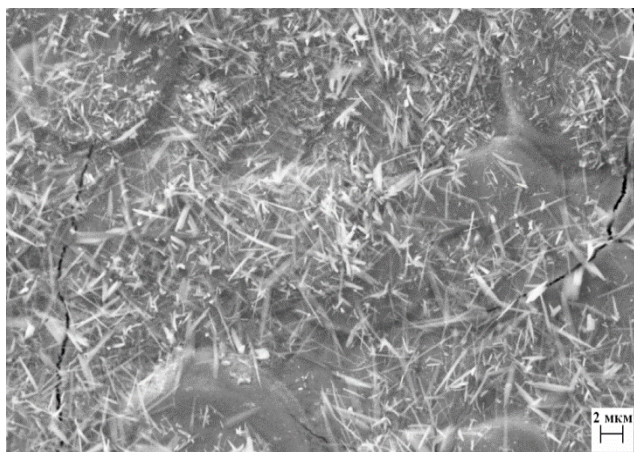


Рис. 15 – СЕМ зображення поверхні КЕП Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺)

Поверхня КЕП Fe/TiO₂ (Sol) складається переважно із агрегатів сферичної форми з діаметром ~0,5-2 мкм. Після модифікації на поверхні композитів Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) утворюються голчасті кристаліти довжиною до кількох мікрометрів.

Встановлено, що мікротвердість композитів Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) трохи вища у порівнянні з Fe/TiO₂ (Sol) та помітно вища, ніж у "чистого" заліза.

Електрокаталітичні властивості композиційних матеріалів Fe/TiO₂ (Sol), модифікованих іонами Ag⁺ оцінювали за допомогою циклічної вольтамперограми у 1 М NaOH. При модифікації покриттів Fe/TiO₂ (Sol) іонами Ag⁺, значення констант у рівнянні Тафеля, струми обміну і коефіцієнти перенесення для РЕВ і РЕК лишилися майже незмінними.

Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) під дією УФ-випромінювання оцінювали вивчаючи кінетику розкладання барвника метилового оранжевого у водному розчині (рис. 16). Обчислені значення формальних констант швидкостей наведені у табл. 11.

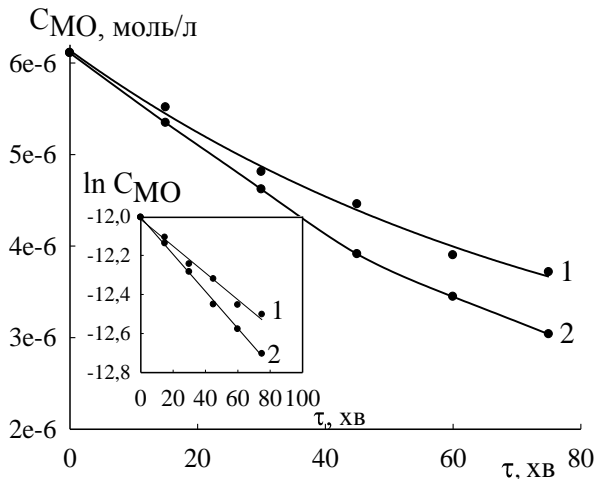


Рис. 16 – Кінетичні криві фотохімічного розкладання барвника МО (0,1 М NaOH):
1 – Fe/TiO₂ (Sol) (5% TiO₂),
2 – Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) (5% TiO₂)

Таблиця 11
Формальні константи швидкості
фотохімічної деструкції барвника МО

Каталізатор	Константа швидкості, хв ⁻¹
Fe/TiO ₂ (Sol)	0,0064
Fe/TiO ₂ (Sol/Ag ⁺)	0,0093

Помітне підвищення фотохімічної активності TiO₂ (Sol/Ag⁺) каталізатора, у порівнянні з не модифікованим TiO₂ (Sol) можна пояснити тим, що 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.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано важливу наукову задачу, яка полягає у встановленні основних закономірностей електрохімічного синтезу композиційних покриттів Fe/TiO₂.

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.% TiO₂ дисперсної фази. Виявлено електрокаталітичну активність гальванопокриттів (P25 Degussa) по відношенню до електрохімічних реакцій виділення водню та кисню у лужному середовищі. Доведено, що покриття Fe/TiO₂ (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 TiO₂ в покритті, спостерігається помітне зростання фото- та електрокаталітичної активності.

3. Встановлені закономірності синтезу плівки CeO₂ з метансульфонату церію(III) на поверхню композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Показано, що синтезована плівка CeO₂ підвищує корозійну стійкість залізної матриці, що дозволяє використовувати покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) у більш широкому діапазоні рН.

4. Показана можливість електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol) з використанням синтезованого золю TiO₂, у тому числі за умов його мікрomodифікації іонами Ag⁺ (Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺)). Встановлено, що композиційні

покриття Fe/TiO₂ (Sol), в залежності від умов електролізу, можуть містити до 7-8 мас.% TiO₂ дисперсної фази. Була виявлена фото- та електрокаталітична активність покриттів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ

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).

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез наноконпозиційних покриттів Fe/TiO₂ з метансульфонатного електроліту, оцінювання фотокаталітичної активності каталізатора по відношенню до реакції деколоризації барвника метилового оранжевого, участь у обговоренні результатів.

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. – KNUVD, Kyiv. – 2017. – P. 119-126. (ISBN 978-966-7972-79-0).

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂, синтез плівки CeO₂ з розчину метансульфонату церію на поверхню КЕП, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂, визначення електрокаталітичних властивостей одержуваних покриттів, обробка експериментальних даних.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂, синтез плівки CeO₂ з розчину метансульфонату церію, визначення корозійної стійкості покриттів, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез гідрозолу TiO_2 , електрохімічний синтез композиційних покриттів Fe/TiO_2 , з метансульфонатного електроліту, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез композиційних покриттів Fe/TiO_2 , визначення мікротвердості покриттів, аналіз отриманих результатів.

8. Protsenko, V. S. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO_2 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.

Особистий внесок здобувача: синтез композиційних покриттів Fe/TiO_2 з метансульфонатного електроліту, визначення електрокаталітичних властивостей одержуваних покриттів, участь у обговоренні отримуваних результатів.

9. Цуркан, А. В. Електровіділення водню і кисню на гальванічних покриттях Fe та Fe/TiO_2 , 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.

Особистий внесок здобувача: проведення вольтамперометричних досліджень, обробка експериментальних даних, аналіз отриманих даних.

10. Цуркан, А. В. Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO_2 , 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.

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез нанокристалічних композиційних покриттів Fe/TiO_2 з метансульфонатного електроліту, синтез захисної плівки SeO_2 , визначення корозійних властивостей гальваноосадів, участь у обговоренні отриманих результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: отримані експериментальні дані з визначення оптимального складу суспензійного метансульфонатного електроліту залізнення, взято участь у формулюванні заявки та формули патенту.

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.

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез наноконпозиційних покриттів Fe/TiO_2 з метансульфонатного електроліту, обробка та обговорення отриманих даних.

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.

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез композиційних покриттів Fe/TiO₂ з метансульфонатного електроліту, оцінювання фотокаталітичних властивостей каталізаторів, участь у обговоренні отриманих результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: визначення фотокаталітичних властивостей каталізатора Fe/TiO₂ по відношенню до реакції деколоризації барвника метилового оранжевого, обробка отриманих результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез композиційних покриттів Fe/TiO₂, обробка та обговорення результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез композиційних покриттів Fe/TiO₂ та оцінювання властивостей цих покриттів, участь у обговоренні отриманих результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: оцінювання фотокаталітичних властивостей композиційних покриттів Fe/TiO₂, проведення вольтамперометричних досліджень, обробка результатів, участь у обговоренні отриманих даних.

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.

Особистий внесок здобувача: оцінювання електрокаталітичних властивостей композиційних покриттів, оцінювання фотокаталітичних властивостей каталізатору по відношенню до реакції деколоризації барвника метилового оранжевого, обробка та обговорення отриманих даних.

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.

Особистий внесок здобувача: електрохімічний синтез композиційних покриттів Fe/TiO₂, оцінювання фотокаталітичних властивостей по відношенню до реакції деколоризації барвника метилового оранжевого, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: визначення фотокаталітичних властивостей каталізатора Fe/TiO₂, обробка отриманих результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: синтез гідрозолу TiO₂, електрохімічний синтез композиційних покриттів Fe/TiO₂, з метансульфонатного електроліту, участь у обговоренні результатів.

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.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей електрохімічного синтезу композиційних наноструктурованих покриттів Fe/TiO₂ з метансульфонатних електролітів і визначенню їх властивостей.

Показано, що з кислого метансульфонатного електроліту залізнення, що містить титан(IV) діоксид (P25 Degussa), у вигляді порошку, осаджуються композити, які містять до 5-6 мас.% TiO₂. Визначено, що при збільшенні концентрації суспензії діоксиду титану в електроліті, а, отже, і вмісту частинок TiO₂ в покритті, спостерігається помітне зростання фото- та фотокаталітичної активності. Показана можливість синтезу плівки CeO₂, з метансульфонату церію(III) на поверхні композиційних покриттів Fe/TiO₂ (P25 Degussa). Встановлено, що синтезована плівка CeO₂ підвищує корозійну стійкість залізної матриці, що дозволяє використовувати покриття Fe/TiO₂ (P25 Degussa) у більш широкому діапазоні рН. Показана можливість електроосадження композиційних покриттів Fe/TiO₂ (Sol), з використанням синтезованого золю TiO₂, у тому числі за умов його

мікромодифікації 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

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

АННОТАЦІЯ

Цуркан А. В. Электрохимический синтез и свойства композиционных покрытий Fe/TiO_2 . – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 «Электрохимия» (102 – Химия). – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, 2018.

Диссертационная работа посвящена установлению закономерностей электрохимического синтеза композиционных наноструктурированных материалов Fe/TiO_2 и оценке их свойств.

Показана возможность электроосаждения композиционных покрытий Fe/TiO_2 (P25 Degussa) с содержанием дисперсной фазы в покрытии до 5-6 мас.%. Было установлено, что содержание дисперсной фазы в композиционном осадке увеличивается при повышении концентрации TiO_2 в электролите и при снижении плотности тока. Установлено, что кинетика осаждения дисперсной фазы в металлическую матрицу описывается усовершенствованной моделью Гуглиельми.

Вывявлено, что включение частиц TiO_2 в металлическую матрицу приводит к увеличению микротвердости покрытий за счет механизма дисперсионного упрочнения.

Показано, что синтезированные КЭП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) проявляют фотокаталитическую активность по отношению к реакции деколоризации красителя метилового оранжевого (МО) в водном растворе под действием ультрафиолетового излучения. Деколоризация красителя под действием ультрафиолетового излучения (~180-275 нм) значительно ускоряется в присутствии катализатора Fe/TiO_2 (P25 Degussa). Кинетика реакции деколоризации МО соответствует псевдопервому порядку реакции. Рассчитанные константы скорости составляли 0,0054 и 0,0135 мин^{-1} для фотокаталитического разложения без катализатора и в присутствии катализатора Fe/TiO_2 (P25 Degussa), соответственно.

Установлено, что композиционные покрытия Fe/TiO_2 (P25 Degussa) проявляют заметную электрокаталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода и кислорода в растворе 1 М NaOH при 298 К.

С целью увеличения коррозионной стойкости, на поверхность КЭП Fe/TiO_2 (P25 Degussa) наносилась пленка CeO_2 из раствора метансульфоната церия(III). Коррозионную стойкость покрытий Fe/TiO_2 после их модификации пленкой CeO_2 (Fe/TiO_2 (P25 Degussa)/ CeO_2) оценивали при помощи вольтамперометрии и СЕИ.

Показано, что модификация поверхности Fe/TiO₂ пленкой CeO₂ приводит к значительному увеличению их стойкости к коррозии.

При помощи метода динамического рассеяния света (dynamic lights scattering, DLS) было определено, что после добавления в метансульфонатный электролит синтезированного золя TiO₂, в растворе присутствуют частички с двумя основными фракциями – 70 и 880 нм, указанные размеры, очевидно, являются значительно меньшими, по сравнению с электролитом, который содержал порошок TiO₂ (P25 Degussa). Предложенная методика позволяет получить гальванические осадки с содержанием TiO₂ до 7 мас. %.

Доказано, что механизм включения TiO₂ (Sol) в железную матрицу остается таким же, как и в случае TiO₂ (P25 Degussa) (механизм Гуглиельми), но рассчитанный адсорбционный коэффициент равен $k=13,05$, что значительно превышает значение, которое было получено для частиц TiO₂ (P25 Degussa) ($k=2,8$).

Установлено, что включение частиц TiO₂ в железную матрицу приводит к увеличению микротвердости покрытий (до 700 кг/мм²), по сравнению с покрытиями «чистого» железа (до 475 кг/мм²), осажденного при тех же условиях.

Была показана возможность влияния на структуру и свойства частиц титан(IV) диоксида путем микромодификации ионами Ag⁺. При помощи DLS-анализа показано, что в системе присутствуют фракции со средними диаметрами частиц 32 нм и 377 нм, при этом объемная часть фракции большего размера относительно не велика. Микротвердость КЭП Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺) превышает микротвердость железной матрицы вследствие эффекта дисперсионного упрочнения. Показано, что модификация золя TiO₂ ионами Ag⁺ во время его синтеза приводит к улучшению фотокаталитических и электрокаталитических характеристик Fe/TiO₂ (Sol/Ag⁺), в сравнении с Fe/TiO₂ (Sol), что может быть связано с соответствующими изменениями в морфологии, размерах частиц дисперсной фазы и электронной структуры синтезированного титан(IV) диоксида.

Ключевые слова: композиционные гальванические покрытия, электроосаждение, железо, диоксид титана, электрокатализ, фотокатализ, кинетика, механизм, метансульфонатный электролит.

SUMMARY

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

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

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

It is shown that composites containing up to 5-6 wt.% TiO₂ can be electrodeposited from the methanesulfonate electrolyte containing titanium(IV) dioxide powder (P25 Degussa) in the form of a powder. It is determined that with an increase in the

concentration of a titanium dioxide suspension in the electrolyte and, consequently, the content of TiO_2 particles in the coating, a noticeable increase in the photo- and electrocatalytic activity is observed. The possibility of the synthesis of a CeO_2 film from an electrolyte containing cerium (III) methanesulfonate on the surface of Fe/TiO_2 composite coatings (P25 Degussa) is revealed. It is established that the synthesized CeO_2 film improves the corrosion resistance of the iron matrix which allows using the Fe/TiO_2 coating (P25 Degussa) in a wide pH range. The synthesis of the TiO_2 (Sol) via the hydrolysis of tetrabutoxytitanium in a methanesulfonate aqueous solution is investigated. The possibility of the electrodeposition of composite coatings Fe/TiO_2 (Sol) using a synthesized TiO_2 (Sol) is shown, both with and without the surface micromodification with Ag^+ ions (Fe/TiO_2 (Sol/ Ag^+)). The composite coatings Fe/TiO_2 (Sol), depending on the conditions of electrolysis, can contain up to 7-8 wt% TiO_2 dispersed phase. The photo and electro-catalytic activity of the synthesized coatings is revealed.

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