УДК 544.65

А.В. Цуркан[а], О.О. Васильєва[а], А.А. Кітик[а], С.А. Корній[б], В.С. Проценко[а], Ф.Й. Данилов[а]

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ Fe/TiO_2, МОДИФІКОВАНИХ ДІОКСИДОМ ЦЕРІЮ

[а] ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро
[б] Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів

У роботі показана можливість електрохімічного синтезу тонких захисних шарів діоксиду церію на поверхні композиційних покриттів Fe/TiO_2 з використанням метансульфонатних розчинів. Показано, що з електролітів на основі метансульфонату церію(III) при катодних густинах струму до 0,3 А/дм^2 осаджуються тонкі оксидно-церієві шари з доброю адгезію до основи. Присутність церію на поверхні композитів доведена методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS). Модифікація поверхні залізної матриці композиту шляхом нанесення тонкого покриття CeO_2 приводить до суттєвого підвищення корозійної стійкості, що відкриває можливість використовувати такі композиційні осади як фотокаталізаторів при руйнуванні органічних сполук у забруднених стічних водах. Встановлена фотокаталітична активність розроблених композиційних покриттів Fe/TiO_2, на поверхню яких нанесений шар CeO_2, у модельній реакції фотохімічної деструкції барвника метилового оранжевого під дією ультрафіолетового випромінювання.

Ключові слова: композиційні гальванопокриття, залізо, діоксид титану, діоксид церію, фотокаталіз.

Вступ

Раніше показано, що електроосаджене композиційне покриття Fe/TiO_2 проявляє помітну фотокаталітичну активність стосовно модельної реакції деструкції барвника метилового оранжевого (МО) у водному розчині під дією УФ-випромінювання [1]. Втім, залізна матриця у водному середовищі легко піддається корозії. Саме тому експериментальні дослідження фотокаталітичного розкладання метилового оранжевого були здійснені нами у лужному середовищі (0,1 М NaOH) [1], що дозволяло ефективно запобігти корозійному руйнуванню заліза унаслідок його пасивації. Але такий склад модельного забрудненого електроліту суттєво відрізняється від реальних промислових стічних вод. Отже, для того, щоб використовувати запропоновані Fe/TiO_2 фотокаталізатори при очищенні водних розчинів від органічних забруднювачів, слід суттєво підвищити корозійну стійкість залізної матриці.

На наш погляд, перспективним шляхом для цього може бути електрохімічне нанесення на її поверхню захисного шару оксиду церію [2–4]. Передбачалось, що цей метод захисту істотно не впливатиме на каталітичну активність покриттів Fe/TiO_2. Для одержання оксидно-церієвих шарів металеву поверхню (сталь тощо) піддають катодному обробленню у розчині, що містить іони Ce(III). У результаті електровиділення водню та можливих інших катодних реакцій у прилектродному шарі відбувається генерування гідроксид-іонів, що приводить до гідролізу іонів церію, формування плівки його гідроксидних та оксидних сполук [4].

Метою даної роботи було встановлення можливості одержання захисної оксидно-церієвої плівки на поверхні гальванопокриттів Fe/TiO_2, а також оцінювання корозійної стійкості та фотокаталітичних властивостей синтезованих композиційних каталізаторів.

Методика експерименту

Композиційні гальванопокриття Fe/TiO_2 одержували з метансульфонатних суспензійних електролітів за методикою, описаною раніше у [5,6]. Електроліт містив 1,25 моль/дм^3 $Fe(CH_3SO_3)_2$, концентрація нанопорошку TiO_2 P 25 (Degussa, Evonik, Germany) складала 12 г/дм^3, величина pH підтримувалася на рівні 1,3. У суспензійному електроліті діоксид титану присутній у вигляді агрегатів із середнім розміром частинок близько 1 мкм [1]. Для забезпечення рівномірного розподілу колоїдних частинок у суспензії застосовували безперервне перемішування за допомогою магнітної мішалки (~60 об./хв). Електроосадження композиційних покриттів здійс-

© А.В. Цуркан, О.О. Васильєва, А.А. Кітик, С.А. Корній, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов, 2016

нювали у гальваностатичному режимі при густині струму 10 А/дм^2 і температурі 298 К. Композиційні покриття товщиною приблизно 20 мкм осаджували на сталеву основу (Ст 3) площею 1 см^2. Відповідно до даних, наведених у роботах [6,7], за описаних вище умов осаджуються покриття, що містять 5 мас.% TiO_2.

Відомі спроби електрохімічного синтезу плівки оксиду церію із розчинів нітрату [2,3] або хлориду [4,8] церію(III). У цій роботі уперше застосовано метансульфонатні розчини, що відрізняються низкою технологічних, економічних та екологічних переваг [9,10]. Розчин метансульфонату церію(III) синтезували шляхом хімічної взаємодії розчину метансульфонової кислоти і порошку карбонату церію(III). Електроліт для катодного синтезу оксидно-церієвої плівки містив 0,5 моль/дм^3 $Ce(CH_3SO_3)_3$, pH 1,3. Електроосадження здійснювали у гальваностатичному режимі при катодних густинах струму 0,025, 0,05 та 0,1 А/дм^2 і температурі 298 К. Допоміжним електродом слугувала платинова пластина. Після нанесення оксидно-церієвої плівки електрод ретельно промивали дистильованою водою та висушували у потоці гарячого повітря (~80^{0}C) протягом 3 хв.

Зовнішній вигляд поверхні оцінювали за допомогою мікроскопа Supereyes B008 з вбудованою цифровою фотокамерою. Морфологію поверхні вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (EVO 40XVP), аналіз хімічного складу поверхні виконували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS).

Корозійні випробування здійснювали у водному розчині 3%-ного NaCl за умов природної аерації. Поляризаційні вимірювання проводили за допомогою потенціостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Допоміжний електрод – Pt пластина. У скляній триелектродній комірці об'ємом 50 см^3 електродні простори були розділені скляною пористою діафрагмою. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода та перераховували у шкалу стандартного водневого електрода.

Фотокаталітичні властивості композиційних каталізаторів оцінювали за їх впливом на кінетику реакції розкладу барвника метилового оранжевого під дією ультрафіолетового випромінювання. Джерелом випромінювання слугувала УФ лампа ДКБ 9 з ефективним спектральним діапазоном 180–275 нм. Лампу розташовували над розчином МО на відстані 10 см від поверхні. Каталізатори з електрохімічно нанесеним покриттям (3 см^2) розміщували на глибині 2 мм у розчині під кутом 90^0 до потоку УФ-випромінювання. Розчин МО (20 см^3) у ході фотокаталітичної деструкції барвника безперервно перемішували магнітною мішалкою. Концентрацію МО визначали фотоколориметричним методом за допомогою спектрофотометра КФК-2-УХЛ 4.2 (світлофільтр 490 нм).

Результати й обговорення

Електрохімічний синтез оксидно-церієвих плівок

При катодній гальваностатичній поляризації електрода з композиційним покриттям Fe/TiO_2 у метансульфонатному електроліті протягом приблизно перших 30–50 с після ввімкнення електричного струму спостерігається зсув потенціалу у бік негативних величин (рис. 1, крива 1), що може бути пов'язано із зміною концентрації компонентів у приелектродному шарі та формуванням стаціонарного дифузійного шару. Далі значення потенціалу стабілізується.

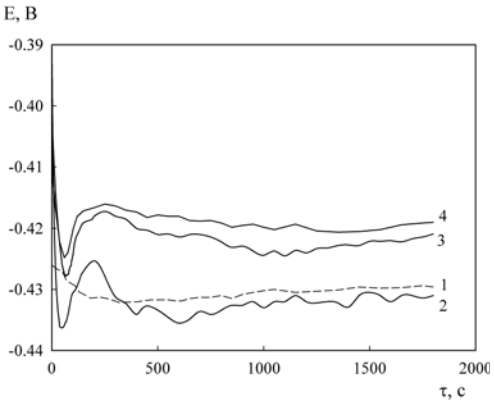


Рис. 1. Хронопотенціограми процесу катодного оброблення композиційного гальванопокриття Fe/TiO_2 (5%) у метансульфонатних розчинах (1) за відсутності іонів Ce(III), (2, 3, 4) що містять 0,5 М Ce(III) при густині струму: (1, 2) 0,1 А/дм^2,(3) 0,05 А/дм^2, (4) 0,025 А/дм^2. pH 1,3, T=298 K

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

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- , \quad (1)$$

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O , \quad (2)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- , \quad (3)$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2O_2 . \quad (4)$$

Вигляд хронопотенціограм змінюється при введенні у метансульфонатний електроліт іонів церію(III) (див. рис. 1, криві 2–4). На початковому етапі (приблизно 50 с) спостерігається зсув потенціалу у бік негативних величин. Далі, на

інтервалі часу ~100–200 с після початку електролізу, відбувається зростання потенціалу. Цей ефект можна пояснити на підставі літературних даних [2,3], згідно з якими унаслідок локального зростання pH у приелектродному шарі за рахунок протікання реакцій (1)–(4), на поверхні електрода відбуваються процеси гідроксоутворення та подальшого окислення іонів церію(III) з утворенням плівки діоксиду церію:

$$Ce^{3+} + 3OH^- \rightarrow Ce(OH)_3 , \quad (5)$$

$$4Ce^{3+} + O_2 + 4OH^- + 2H_2O \rightarrow 4\left[Ce(OH)\right]_2^{2+} , \quad (6)$$

$$2Ce^{3+} + 2OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2\left[Ce(OH)\right]_2^{2+} , \quad (7)$$

$$Ce(OH)_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2 + 6H_2O , \quad (8)$$

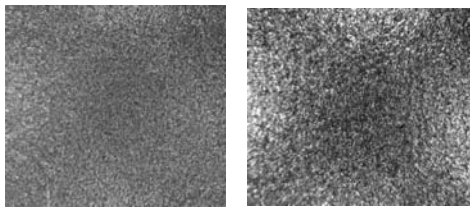
$$\left[Ce(OH)\right]_2^{2+} \rightarrow CeO_2 + 2H_2O . \quad (9)$$

Нарешті, приблизно через 400 с після ввімкнення струму досягається квазістаціонарний стан. З отриманих даних видно (рис. 1, криві 2–4), що при підвищенні катодної густини струму спостерігається очевидне зростання катодної поляризації.

Цікаво, що при катодній модифікації поверхні сталі у нітратних розчинах [3] також спостерігається помітне збільшення катодної поляризації у початкові моменти електролізу, але без чітко вираженого піка, як у метансульфонатних електролітах. Втім, стабілізація величини катодного потенціалу у нітратних розчинах також досягається приблизно через 300–400 с після початку електролізу [3], що узгоджується з даними, отриманими нами для метансульфонатних розчинів.

Зміна стану поверхні композиційного електрода після його катодної модифікації у метансульфонатному електроліті легко спостерігається візуально і на фотографічних зображеннях (рис. 2). Якщо до такого електрохімічного оброблення композиційні покриття мають вигляд світло-сірих рівномірних осадів, то після утворення плівки оксиду церію поверхня змінює свій колір на сірувато-синій з відблиском, що нагадує кольори мінливості на окисненій сталевій поверхні[1].

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



а б

Рис. 2. Фотографічні зображення композиційних покриттів Fe/TiO_2 (5%): (а) без поверхневої модифікацій; (б) після катодної модифікації у розчині, що містить 0,5 моль/дм^3 $Ce(CH_3SO_3)_3$. Тривалість катодного оброблення 1800 с, катодна густина струму 0,1 А/дм^2. Збільшення зображення ×10

Хімічні реакції (5)–(9) напевне протікають на електродній поверхні не тільки протягом перших кількох десятків секунд після початку електролізу, коли на хронопотенціограмі формується мінімум, але і продовжують проходити на електроді після стабілізації потенціалу. Відтворювані результати при формуванні захисних плівок вдається досягти при тривалості оброблення 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 відбуватись у приелектродному шарі не тільки під час електролізу, але й після вимкнення струму і подальшого висушування покриття у потоці гарячого повітря (реакції (8), (9)).

Спроби оцінити товщину синтезованої оксидно-церієвої плівки на поверхні композиту залізо-діоксид титану за допомогою гравіметричного методу показали, що аналітичні ваги ВЛР-200 не фіксують ані доважку, ані зменшення маси електрода у порівнянні з масою до катодного оброблення у розчині метансульфонату церію(III) навіть при тривалості електролізу 1800 с. Це означає, що товщина плівки діоксиду церію на поверхні є надзвичайно малою і не перевищує ~65 нм.

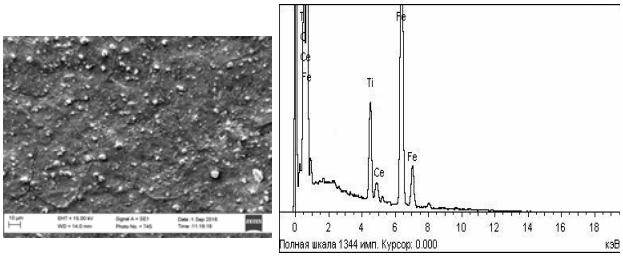
Присутність оксиду церію на поверхні композитів, оброблених у розчині метансульфонату церію(III), була доведена методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 3, табл. 1). Як видно, хімічний склад поверхні покриттів включає такі елементи: ферум, титан, оксиген і церій. Варіювання густиною струму (0,025 і 0,1 А/дм^2) згідно з даними EDS, практично не впливає на хімічний склад поверхні.

[1] Для ознайомлення з повнокольоровим варіантом рис. 2 читачу слід звернутися до on-line версії статті.

Таблиця 1

Результати EDS композиційного покриття Fe/TiO_2 модифікованого плівкою діоксиду церію

Елемент	Вміст, мас.%
Fe	87,38
Ti	2,19
O	7,04
Ce	3,39



а **б**

Рис. 3 СЕМ зображення (А) та EDS спектри (Б) композиційного покриття Fe/TiO_2 після катодної модифікації у розчині, що містить 0,5 моль/дм^3 $Ce(CH_3SO_3)_3$. Тривалість катодного оброблення 1800 с, катодна густина струму 0,1 А/дм^2

Корозійна стійкість композиційних покриттів

Для прискореного оцінювання впливу катодної модифікації поверхні композиційних гальванопокриттів залізо/діоксид титану плівкою діоксида церію були проведені корозійні випробування зразків у агресивному середовищі 3% NaCl при кімнатній температурі. Було показано, що при експозиції у вказаному агресивному середовищі тривалістю 1 годину частка поверхні, вкритої осередками корозійного руйнування («червона корозія»), складає ~90% та ~10% для зразків Fe/TiO_2 та Fe/TiO_2, вкритих плівкою CeO_2, відповідно. Стаціонарний корозійний потенціал протягом експозиції зразків у агресивному середовищі 3% розчину NaCl зсувається у бік негативних значень і через 800−1000 с досягає стаціонарного значення (рис. 4). При цьому корозійний потенціал модифікованих композиційних покриттів приблизно на 100 мВ більший, ніж потенціал «чистого» залізного покриття, та приблизно на 70−80 мВ більший, ніж потенціал необробленого композиційного Fe/TiO_2 покриття. Все це вказує на підвищення корозійної стійкості у результаті нанесення тонкого шару плівки CeO_2 на поверхню композиційного осаду.

Для з'ясування причин зафіксованого підвищення корозійної стійкості у нейтральному середовищі були отримані вольтамперограми, що характеризують електрохімічну поведінку досліджуваних покриттів у середовищі 3% NaCl (рис. 5). Як видно, хвиля анодного струму, що відповідає анодному розчиненню заліза, зсувається у бік позитивних потенціалів при переході від «чистого» залізного покриття (крива 1) до композиту (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 TiO_2.

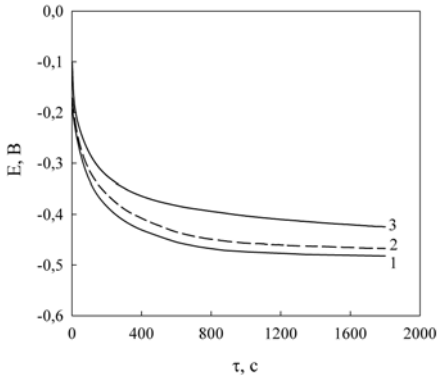


Рис. 4. Зміна стаціонарного корозійного потенціалу протягом експозиції гальванопокриттів у агресивному середовищі 3% NaCl. (1) − Fe гальванопокриття, (2) Fe/TiO_2 (5%) гальванопокриття, (3) Fe/TiO_2 (5%) гальванопокриття після катодної модифікації у розчині, що містить 0,5 моль/дм^3 $Ce(CH_3SO_3)_3$. Тривалість катодного оброблення 1800 с, катодна густина струму 0,1 А/дм^2

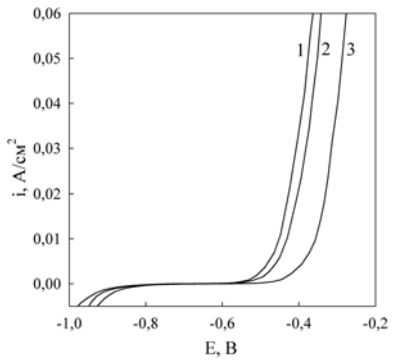


Рис. 5. Вольтамперограми покриттів у середовищі 3% NaCl. Швидкість розгортання потенціалу 5 мВ/с, температура 298 К. (1) Fe гальванопокриття, (2) Fe/TiO_2 (5%) гальванопокриття, (3) Fe/TiO_2 (5%) гальванопокриття після катодної модифікації у розчині, що містить 0,5 моль/дм^3 $Ce(CH_3SO_3)_3$. Тривалість катодного оброблення 1800 с, катодна густина струму 0,1 А/дм^2

Нанесення на покриття Fe/TiO_2 плівки діоксиду церію приводить до помітного зростання анодної поляризації розчинення заліза (рис. 5, крива 3). Вольтамперограми були отримані при невеликій швидкості розгортки потенціалу (5 мВ/с), тому їх можна розглядати як ква-

зістаціонарні і обробляти у напівлогарифмічних координатах рівняння Тафеля, що дозволяє обчислити тафелевські нахили та струми корозії (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри анодного розчинення покриттів у 3% NaCl (температура 298 К)

Покриття	b_a, В	E_{cor}, В	i_{cor}, мА/см^2
Fe	0,071	–0,455	10,47
Fe/TiO_2	0,075	–0,435	10,09
Fe/TiO_2 модифіков. CeO_2	0,075	–0,387	5,89

Примітка: b_a – тафелевський нахил анодного розчинення заліза, E_{cor} – корозійний потенціал, i_{cor} – густина струму корозії.

Тафелевські нахили реакції анодного розчинення заліза практично не змінюються при співосадженні композиту та після модифікації поверхні шаром діоксиду церію. Це свідчить про уповільнене перенесення заряду при розчиненні заліза та про незмінність механізму анодної реакції. З отриманих даних видно, що катодна модифікація покриття, у результаті якої на його поверхні утворюється тонка плівка CeO_2, майже удвічі знижує швидкість корозії. Такий висновок узгоджується з наведеними у літературі даними про високі захисні властивості тонких шарів оксидно-церієвого покриття на різноманітних типах сталі [12,13].

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

Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів

Фотокаталітичну активність гальванопокриттів Fe/TiO_2 оцінювали для модельної реакції розкладання барвника метилового оранжевого [1,5,14].

З отриманих даних випливає (рис. 6), що за відсутності УФ-випромінювання барвник МО самовільно не розкладається. Опромінювання розчину ультрафіолетовими променями призводить до фотолітичної деструкції барвника. У літературі зазначається, що кінцевими продуктами розкладу МО є CO_2, SO_4^{2-}, NO_3^- та H_2O [14]. Кінетична крива для процесу фотохімічної деструкції добре випрямляється у координатах «логарифм концентрації, час» (рис. 6), що свідчить про псевдоперший порядок реакції. Модифікація поверхні залізного осаду шляхом нанесення плівки діоксиду церію не надає поверхні фотокаталітичних властивостей (криві 2 і 3 на рис. 6 зливаються). Обчислена константа швидкості фотолізу становить 0,0011 хв$^{-1}$.

У той же час, фотохімічне розкладання метилового оранжевого суттєво прискорюється за присутності каталізатора Fe/TiO_2, модифікованого CeO_2 (крива 4 на рис. 6). Обчислена константа швидкості дорівнює 0,0018 хв$^{-1}$ і не залежить від густини струму електроосадження діоксидно-церієвого захисного шару.

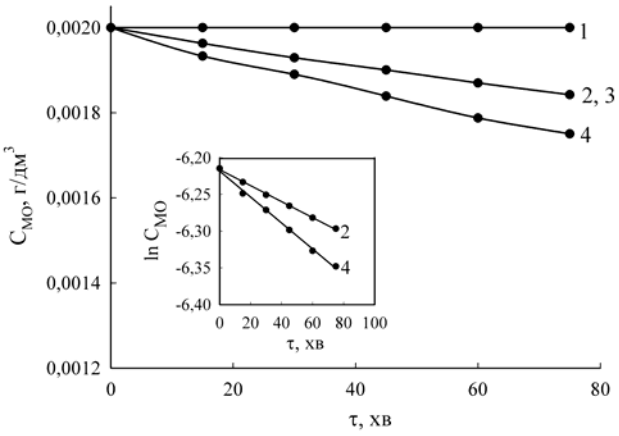


Рис. 6. Кінетичні криві розкладу метилового оранжевого:
(1) без УФ-випромінювання;
(2) під дією УФ-випромінювання без каталізатора;
(3) під дією УФ-випромінювання в присутності Fe гальванопокриття, модифікованого плівкою CeO_2;
(4) під дією УФ-випромінювання в присутності Fe/TiO_2 (5%) гальванопокриття, модифікованого плівкою CeO_2

У експериментах, де у ролі гетерогенного фотокаталізатора був використаний композит Fe/TiO_2 без модифікації діоксидом церію, показано, що для перших ~10–15 хв після початку фотодеструкції кінетична крива розкладання МО практично збігається з кривою 4 на рис. 6. Це означає, що діоксидно-церієва плівка не впливає на фотокаталітичну активність каталізатора. Однак, через ~15 хв після занурення композиту Fe/TiO_2 без захисної плівки у розчин МО спостерігається інтенсивне корозійне руйнування залізної матриці, що веде до накопичення продуктів корозії Fe у вигляді інтенсивно забарвленого гідрозолю $Fe(OH)_3$, 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 як 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.

Висновки

Таким чином, у роботі вперше показана можливість нанесення тонких шарів оксидно-

церієвого покриття на поверхню композиційного гальванопокриття залізо-діоксид титану з метансульфонатного електроліту, що містить іони церію(III). Катодна модифікація залізної матриці композиту дозволяє суттєво підвищити його корозійну стійкість, у результаті чого стає можливим використовувати ці матеріали як фотокаталізатори при очищенні водних розчинів від органічних забруднювачів. Фотокаталітична активність композиційних покриттів Fe/TiO_2, на поверхню яких електроосаджений тонкий шар діоксиду церію, доведена на прикладі модельної реакції фотохімічної деструкції барвника метилового оранжевого під дією УФ-випромінювання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Electrodeposition* of composite $Fe-TiO_2$ 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.

2. *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.

3. *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.

4. *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.

5. *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.

6. *Електровиділення* водню і кисню на гальванічних покриттях Fe та Fe/TiO_2, одержаних із метансульфонатних розчинів / А.В. Цуркан, О.О. Васильєва, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – Т.5. – С.47-51.

7. *Electrocatalytic* activity of composite Fe/TiO_2 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.

8. *Synthesis* and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate / J. Creus, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol.200. – P.4636-4645.

9. *Environmental* benefits of methanesulfonic acid / M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // Green Chemistry. – 1999. – Vol.1. – № 6. – P.127-140.

10. *Walsh F.C., Ponce de Leyn C.* Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol.259. – P.676-697.

11. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th Edition). CRC Press, 2003-2004.

12. *Protective* effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel / D. Nickolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol.202. – P.1876-1888.

13. *The self-healing* ability of cerium oxide films on carbon steel / Giгиепл O., Gudaviиiыtл L., Selskis A., Jasulaitienл V., Pakirzanovas S., Ramanauskas R. // Chemija. – 2015. – Vol.26. – № 3. – P.175-183.

14. *Sonawane R.S., Kale B.B., Dongare M.K.* Preparation of photo-catalytic activity of $Fe-TiO_2$ thin films prepared by sol–gel dip coatings // Mater. Chem. Phys. – 2004. – Vol.85. – P.52-57.

Надійшла до редакції 10.10.2016

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS Fe/TiO_2 MODIFIED BY CERIUM DIOXIDE

A.V. Tsurkan [a], E.A. Vasil'eva [a], A.A. Kityk [a], S.A. Korniy [b], V.S. Protsenko [a], F.I. Danilov [a]

[a] Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

[b] Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

The work shows that the electrochemical synthesis of thin protective layers of cerium dioxide on the surface of Fe/TiO_2 composite coatings can be performed using methanesulfonate solutions. Thin layers of ceria with a good adhesion to the substrate are obtained at cathodic current density of less than 0.3 A/dm² from electrolytes based on cerium (III) methanesulfonate. The presence of cerium on the composites surface was proved by means of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The modification of iron matrix of a composite by the electrodeposition of thin CeO_2 film results in an essential improvement in corrosion resistance; this affords an opportunity to use such composite coatings as photocatalysts for the destruction of organic compounds in wastewater treatment. The photocatalytic activity of the developed Fe/TiO_2 composite coatings with a surface CeO_2 layer was shown in the reaction of photochemical destruction of methyl orange dye under the action of ultraviolet irradiation.

Keywords: composite coatings; iron; titanium dioxide; cerium dioxide; photocatalysis.

REFERENCES

1. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrodeposition of composite $Fe-TiO_2$ coatings from methanesulfonate electrolyte. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, vol. 52, pp. 532-537.

2. Hamlaoui Y., Pedraza F., Remazeilles C., Cohendoz S., Rebere C., Tifouti L., Creus J. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions. Part I. Electrochemical and analytical characterisation. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 113, pp. 650-657.

3. Hamlaoui Y., Tifouti L., Remazeilles C., Pedraza F. Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of elec-

trodeposition parameters and of the addition of PEG. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 120, pp. 172-180.

4. Yang L., Pang X., Fox-Rabinovich G., Veldhuis S., Zhitomirsky I. Electrodeposition of cerium oxide films and composite. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, pp. 1-7.

5. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Danilov F.I. Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, pp. 283-288.

6. Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Elektrovidnovlennya vodnyu i kysnyu na gal'vanichnykh pokryttyakh Fe ta Fe/TiO_2, oderzhanykh iz metansulfonatnykh rozchyniv [Hydrogen and oxygen evolution reactions on Fe and Fe/TiO_2 electrodeposits obtained from methanesulfonate solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 5, pp. 47-51. (*in Ukrainian*).

7. Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO_2 electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 7363-7372.

8. Creus J., Brezault F., Rebere C., Gadouleau M. Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 4636-4645.

9. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. *Green Chemistry*, 1999, vol. 1, pp. 127-140.

10. Walsh F.C., Ponce de Leyn C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 259, pp. 676-697.

11. Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th Edition). CRC Press, 2003-2004.

12. Nickolova D., Stoyanova E., Stoychev D., Avramova I., Stefanov P. Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 1876-1888.

13. Giгиienлo., Gudaviиiытлl., Selskis A., Jasulaitienлv., Pakirzanovas S., Ramanauskas R. The self-healing ability of cerium oxide films on carbon steel. *Chemija*, 2015, vol. 26, no. 3, pp. 175-183.

14. Sonawane R.S., Kale B.B., Dongare M.K. Preparation of photo-catalytic activity of $Fe-TiO_2$ thin films prepared by sol–gel dip coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol. 85, pp. 52-57.