

УДК 544.65

*А.В. Цуркан^а, О.О. Васильєва^а, Т.О. Чейпеш^б, С.А. Корній^{а,в}, В.С. Проценко^а,
Ф.Й. Данилов^а*

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГАЛЬВАНОПОКРИТТІВ Fe–TiO₂ З КОЛОЇДНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

^б Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків

^в Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів

У даній роботі досліджено закономірності електроосадження композиційних покриттів з кислого електроліту залізнення, що містив золь TiO₂. Гідрозоль титан(IV) діоксиду був одержаний у результаті гідролізу тетрабутоксититану у метансульфонатному водному розчині. Досліджена модифікація золью TiO₂ іонами Ag⁺. Показано, що модифікація золью іонами Ag⁺ приводить до зниження середнього діаметра частинок TiO₂ з ~48 нм до ~18 нм. Синтезований гідрозоль TiO₂ був введений у метансульфонатний електроліт залізнення, з якого були електроосаджені композиційні покриття Fe/TiO₂. Вміст TiO₂ у композиті зростає при підвищенні концентрації дисперсної фази у колоїдному електроліті та при зниженні густини струму і може сягати 6–7 мас.%. Мікротвердість композитів Fe/TiO₂ вища за мікротвердість залізного покриття унаслідок дисперсійного зміцнення матеріалу. Модифікація золью TiO₂ іонами Ag⁺ при його синтезі має наслідком певне зростання мікротвердості. Показано, що фотокаталітична активність Fe/TiO₂ у реакції розкладання барвника метилового оранжевого під дією УФ-випромінювання зростає при використанні покриття, одержаного з електроліту, що містить золь титан(IV) діоксиду, модифікований іонами Ag⁺. Модифікація TiO₂ іонами аргентуму(I) приводить також до деякого зростання густини струму обміну реакції електровиділення водню на композиті Fe/TiO₂. Ефекти впливу модифікації золью TiO₂ іонами Ag⁺ на фотокаталітичні та електрокаталітичні властивості електроосаджених композитів Fe/TiO₂ обговорені у контексті відповідних змін у морфології, розмірах частинок та електронної структури синтезованого титан(IV) діоксиду.

Ключові слова: композиційні електроосаджені гальванопокриття, залізо, діоксид титану, модифікація, фотокаталітичні властивості, реакція електровиділення водню.

Вступ

У попередніх роботах [1–3] було показано, що композиційні гальванічні покриття (КЕП) залізо-титан(IV) діоксид, електроосаджені з метансульфонатного електроліту, дозволяють суттєво підвищити мікротвердість поверхні (у порівнянні з аналогічними залізними покриттями), надати покриттям фотокаталітичних властивостей стосовно реакції фотохімічної деструкції органічних барвників і покращити електрокаталітичні властивості відносно процесів електровиділення водню та кисню у лужному водному розчині. Для осадження композиційних покриттів у цих роботах використовувався колоїд-

ний розчин, що містив часточки титан(IV) діоксиду у вигляді нанопорошку Degussa P25, що виробляється компанією Evonik Industries AG (Німеччина) [4] і широко доступний на світовому ринку. Втім, існує альтернативний підхід до створення колоїдного електроліту для осадження композиційного покриття Fe/TiO₂, що полягає у синтезі гідрозолу титан(IV) діоксиду та подальшому введенні його у певній кількості у електроліт залізнення. Використання такого способу у випадку аналогічних композиційних покриттів Ni/TiO₂ [5] дозволило покращити мікротвердість, корозійну стійкість осадів, оскільки введення частинок титан(IV) діоксиду у вигляді

саме золю, 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 золю TiO_2 з'являється можливість керованого впливу на структуру та властивості частинок титан(IV) діоксиду шляхом мікромодифікації різними іонними та молекулярними добавками [6], що дозволяє гнучко керувати каталітичними характеристиками утвореної дисперсної фази. Зазначимо, що хоч в літературі наводяться методики синтезу золю TiO_2 та його модифікації різноманітними іонними добавками [7,8], використання метансульфонатних розчинів з цією метою вивчено ще недостатньо, хоч електроліти, що базуються на використанні метансульфонової кислоти (МСК) та її солей відзначаються низкою технологічних, екологічних і техніко-економічних переваг [9], серед яких в контексті даної роботи відзначимо високу розчинність солей різноманітних металів (наприклад, аргентуму).

Враховуючи викладені вище міркування, метою даної роботи була розробка методу синтезу гідрозолю TiO_2 з використанням метансульфонатних розчинів, у тому числі за умов мікромодифікації іонами Ag^+ , та встановлення впливу умов синтезу частинок TiO_2 на електроосадження композиту Fe/TiO_2 та фото- і електрокаталітичні характеристики утворених покриттів. Вибір Ag^+ як іонів-модифікантів пов'язаний з тим, що вони належать до модифікуючих добавок, що найчастіше застосовуються у описаних донині методах синтезу гідрозолю TiO_2 [6,7].

Методика експерименту

Для приготування гідрозолю титан(IV) діоксиду 5,3 мл рідкого тетрабутоксититану ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) краплями при постійному перемішуванні додавали до 0,1 М водного розчину МСК при температурі 80°C. Вказані співвідношення компонентів забезпечують утворення системи з концентрацією 25 г/дм³ (у перерахунку на металевий титан). При цьому за рахунок швидкого гідролізу $\text{Ti}(\text{IV})$ утворюється білий осад гідратованого титан(IV) діоксиду. У результаті тривалого перемішування (8 год) при температурі 80°C суспензія перетворювалася на прозорий опалесцентний золь.

Для модифікації золю іонами Ag^+ до 50 мл 0,1 М водного розчину МСК додавали 0,5 мл 0,1 М розчину AgNO_3 . При цьому у одержаній рідкій суміші досягалася концентрація іонів Ag^+ , що дорівнює приблизно 0,001 М. Далі золь

титан(IV) діоксиду синтезували за описаною вище методикою.

Методика приготування метансульфонатного електроліту залізнення детально описана у роботах [1–3,10,11]. Колоїдний електроліт для осадження композиційного покриття готували шляхом додавання при перемішуванні певної кількості золю TiO_2 до метансульфонатного електроліту залізнення, який після цього негайно використовували для електроосадження гальванопокриттів. Електроліт містив 1,25 моль/дм³ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, значення рН доводилося до 1,3. Масова концентрація частинок TiO_2 у метансульфонатному електроліті становила 1–10 г/дм³. Електроосадження виконували у термостатованій при 25°C скляній електрохімічній комірці об'ємом 250 мл за умов безперервного перемішування магнітною мішалкою (~60 об./хв). Електроліз здійснювали у гальваностатичному режимі з використанням сталевих катода і анода (Ст. 3) без розділення катодного і анодного просторів.

Розподіл частинок за розміром у синтезованому золі та у колоїдному електроліті для осадження покриттів визначали методом динамічного розсіяння світла (dynamic light scattering, DLS) за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.) з He–Ne лазером (633 нм). Всі вимірювання виконані при температурі 25°C у полістиролових кюветках. Середній розмір частинок визначали шляхом усереднення 12–20 вимірювань (кількість вимірювань задавалася автоматично). Математична обробка даних (розрахунок діаметра частинок та відповідних стандартних відхилень) виконувалася за допомогою програми Zetasizer (7.12).

Морфологію поверхні вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (Zeiss EVO 40XVP), аналіз хімічного складу поверхні виконували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX, Oxford INCA Energy 350). Мікротвердість осадів визначали за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні 100 г.

Електрокаталітичні властивості композиційних покриттів вивчали методом лінійної та циклічної вольтамперометрії у водному розчині 1 М NaOH при температурі 25°C [2]. Електрохімічні вимірювання виконували за допомогою потенціостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Швидкість розгортання потенціалу у всіх експериментах становила 20 мВ/с. Потенціали електродів вимірювали відносно насиченого хлоросрібного електрода порівняння та перераховували у шкалу стандартного водневого електрода.

Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂ вивчали на прикладі модельної реакції фотохімічного розкладу барвника метилового оранжевого (МО) у водному розчині 0,1 М NaOH під дією ультрафіолетового випромінювання [1,3]. Як джерело УФ випромінювання застосована лампа ДКБ 9 (ефективний спектральний діапазон 180÷275 нм). Розчин МО у ході фотокаталітичного розкладу безперервно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Змінення концентрації метилового оранжевого визначали фотоколориметричним методом (спектрофотометр КФК-2-УХЛ 4.2, світлофільтр $\lambda=490$ нм).

Результати та обговорення

Середній розмір частинок TiO₂ у вихідному гідрозолі без додавання іонів-модифікантив та з добавкою іонів Ag⁺ становить 48,39±28,07 нм і 18,27±19,12 нм, відповідно (рис. 1). Певне зменшення розміру наночастинок TiO₂ 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.

Раніше було показано, що при введенні нанопорошку Degussa P25 до метансульфонатного електроліту залізнення з відносно великою іонною силою, відбувається агрегування частинок [3,10]. З отриманих даних (рис. 1,в та 1,г) випливає, що цей ефект спостерігається і у випадку використання золю TiO₂, синтезованого за запропонованою нами методикою. Втім слід

зазначити, що у даному випадку коагуляція не є повною. Так, у колоїдному електроліті, що містить частинки титан(IV) діоксиду без модифікації іонами аргентуму(I) (рис. 1,в), наявні дві фракції: з середнім діаметром частинок 69,81±10,05 нм та 887,0±144,4 нм, при цьому об'ємні частки цих фракцій сумірні. Модифікація золю іонами Ag⁺ суттєво підвищує агрегативну стійкість дисперсної фази у метансульфонатному електроліті залізнення (рис. 1,г): у системі присутні фракції із середніми діаметрами часточок 31,47±4,54 нм та 376,5±52,85 нм, при цьому об'ємна частка фракції більшого розміру відносно невелика. На нашу думку, зростання агрегативної стійкості колоїдного електроліту залізнення з дисперсною фазою TiO₂ обумовлене, насамперед, електростатичним та адсорбційно-сольватаційним чинниками стабілізації ліофобних золів.

Модифікація золю титан(IV) діоксиду іонами аргентуму(I) суттєво впливає на морфологію поверхні електроосаджених композитів Fe/TiO₂ (рис. 2). Якщо поверхня композитів, утворених з електроліту, що містить часточки титан(IV) діоксиду без модифікації іонами Ag⁺, складається, головним чином, із агрегатів сферичної форми з діаметром ~0,5–2,0 мкм [1–3] (рис. 2,а), то, як наслідок модифікування, на поверхні композитів утворюються голчасті кристали з довжиною до кількох мікрометрів (рис. 2,б). Крім того, в обох випадках на поверхні присутні поодинокі тріщини.

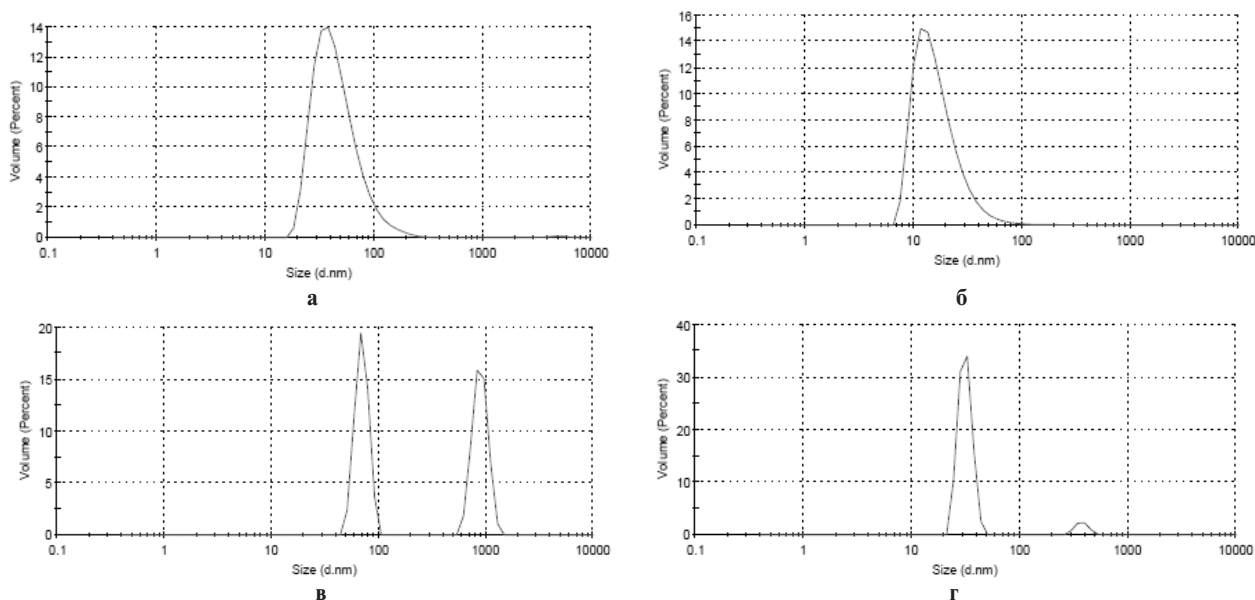


Рис. 1. Розподіл колоїдних частинок за розміром у золі TiO₂ (а) і (б) та у метансульфонатному електроліті залізнення (в) і (г) відповідно до результатів вимірювання динамічного розсіяння світла: (а), (в) – золь TiO₂ без введення іонів-модифікантив, (б), (г) – золь TiO₂ з додаванням іонів Ag⁺

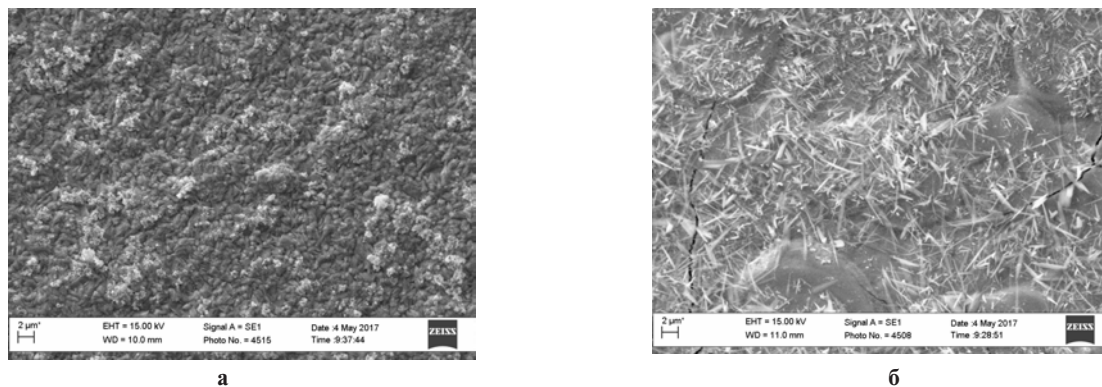


Рис. 2. Мікросвітлини СЕМ поверхні композиційних покриттів Fe/TiO₂, одержаних з метансульфатного електроліту залізнення, що містить золь титан(IV) діоксиду (5 г/дм³): (а) без іонної модифікації при синтезі золю, (б) з додаванням іонів Ag⁺ при синтезі золю

За результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) на поверхні композиційних покриттів виявлена присутність феруму, титану і кисню. Цікаво, що на поверхні покриттів, осаджених з колоїдних електролітів, що містять золь, модифікований іонами Ag⁺, за результатами EDX аналізу не зафіксована присутність аргентуму. Це означає, що іони Ag⁺ можуть впроваджуватися в частинки TiO₂ у кількості, що не перевищує чутливість методу EDX (менше десятих часток атомних процентів).

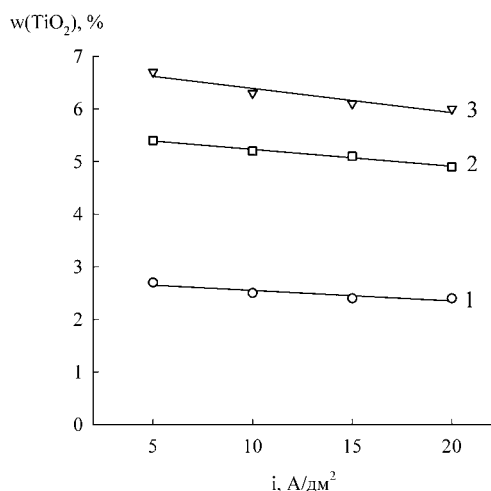


Рис. 3. Залежність вмісту TiO₂ у композиційному покритті (у масових відсотках) від густини струму електроосадження при різних концентраціях колоїдного електроліту, г/дм³: (1) – 1, (2) – 5, (3) – 10

Рис. 3 демонструє вплив масової концентрації частинок TiO₂ у колоїдному електроліті та густини струму на вміст дисперсної фази в одержуваному композиційному покритті. Збільшення вмісту TiO₂ у гальванопокритті при підви-

щенні концентрації частинок у електроліті та зменшенні густини струму характерні для осадження багатьох композитів з різною природою металевої матриці й інертної дисперсної фази [12].

Слід зазначити, що модифікація золю TiO₂ іонами Ag⁺ відповідно до описаної вище методики практично не впливає на склад композиційного покриття (тобто при використанні для приготування колоїдного електроліту золь титан(IV) діоксиду як без модифікації, так і модифікованого іонами аргентуму характер і розташування залежностей, наданих на рис. 3, не змінюється, принаймні, в межах похибки експерименту). Цей цікавий результат є певною мірою неочікуваним, оскільки з нього випливає, що склад КЕП в даному випадку не залежить 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 метансульфатному розчині наближається до 100% [11]). Що стосується швидкості процесу впровадження оксидних частинок до металевої матриці, то вона напевне залежить, насамперед, від швидкості транспортування частинок до поверхні катоду, тобто від гідродинамічного режиму, який підтримувався незмінним у всіх експериментах. Більш детальне висвітлення цього факту заслуговує окремого розгляду і виходить за рамки даного дослідження.

З даних, наведених на рис. 4, випливає, що мікротвердість композитів «залізо–титан(IV) діоксид» помітно вища, ніж у «чистого» заліза,

при цьому катодна густина струму осадження практично не впливає на величину мікротвердості. Зростання мікротвердості КЕП у порівнянні з індивідуальною металевою матрицею пов'язане із так званим дисперсійним зміцненням (Orowan mechanism) [3,11,13]. Дисперсійне зміцнення композиційних матеріалів обумовлюється рівномірним розподілом у матриці дисперсних часточок, які перешкоджають руху дислокацій і, як результат, підвищують твердість композиту. Вважається, що зменшення розміру частинок дисперсної фази веде до підсилення ефекту дисперсійного зміцнення [13]. Саме з цим явищем може бути пов'язане деяке зростання мікротвердості КЕП при застосуванні золю, модифікованого іонами Ag^+ (порівн. криві 2 і 3 на рис. 4).

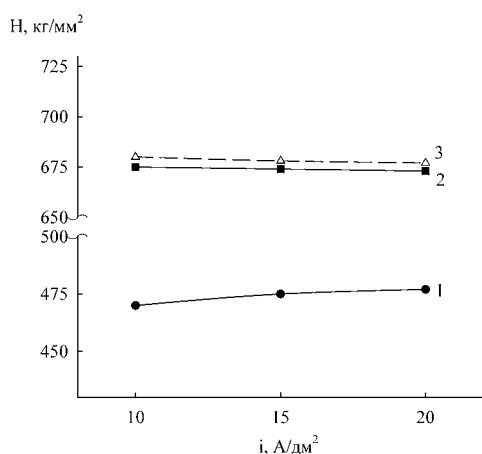


Рис. 4. Мікротвердість покриттів Fe (1) та Fe/TiO₂ (2, 3), отриманих з метансульфонатного електроліту за різних значень катодної густини струму. Колоїдні електроліти містили 5 г/дм³ титан(IV) діоксиду: (2) – без іонної модифікації при синтезі золю, (3) – з додаванням іонів Ag^+ при синтезі золю

Оцінювання фотокаталітичних властивостей одержаних композиційних покриттів здійснювали, вивчаючи кінетику фотохімічної деструкції розкладу органічного барвника – метилового оранжевого у водному розчині (рис. 5). Молекули МО у темноті самодовільно не розкладаються (крива 1 на рис. 5) і з відносно невеликою швидкістю піддаються некаталітичному розпаду під дією УФ випромінювання (фотоліз) (крива 2 на рис. 5). За присутності каталізатора – КЕП Fe/TiO₂ – процес фотохімічного руйнування метилового оранжевого суттєво прискорюється (криві 3 і 4 на рис. 5).

Кінетичні залежності добре спрямляються

у координатах реакцій першого порядку $\ln C$, τ (рис. 5). Обчислені значення формальних констант швидкостей наведені у табл. 1.

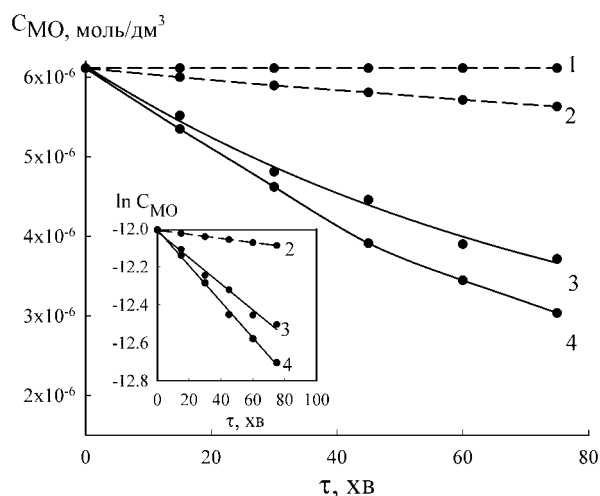
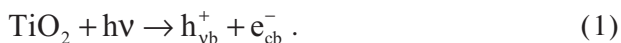


Рис. 5. Кінетичні криві фотохімічного розкладання барвника метилового оранжевого в 0,1 М NaOH: (1) – без УФ-випромінювання, (2–4) – під дією УФ-випромінювання; (2) – за відсутності каталізатора; (3) – каталізатор КЕП Fe/TiO₂ без іонної модифікації при синтезі золю, (4) – каталізатор КЕП Fe/TiO₂ з додаванням іонів Ag^+ при синтезі золю. На врізці показані ті ж залежності у лінійних координатах кінетичного рівняння першого порядку

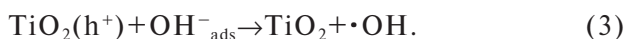
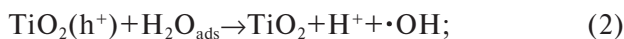
Таблиця 1
Обчислені значення констант швидкості фотохімічної деструкції барвника метилового оранжевого у розчині 0,1 М NaOH

Система	$k \cdot 10^3, \text{хв}^{-1}$
УФ-випромінювання (без каталізатора)	5,4
УФ-випромінювання+каталізатор Fe/TiO ₂ (не модифікований)	6,4
УФ-випромінювання+каталізатор Fe/TiO ₂ (золю TiO ₂ модифікований іонами Ag^+)	9,3

Для пояснення ефектів, що спостерігаються, слід вказати, що відповідно до усталених уявлень механізм гетерогенного фотохімічного каталізу при розкладі органічних молекул на поверхні TiO₂ може бути описаний наступною умовною реакційною схемою [6,14]. На першій стадії абсорбція кванту світла ($h\nu$) приводить до генерації позитивно заряджених дірок (h_{vb}^+) у валентній зоні напівпровідника та електронів (e_{cb}^-) у зоні провідності:



Далі позитивні дірки можуть взаємодіяти з адсорбованими на поверхні молекулами води або гідроксид-іонами, утворюючи $\cdot\text{OH}$ радикали:

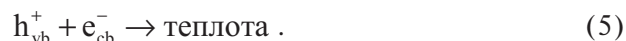


Радикали $\cdot\text{OH}$ є надзвичайно сильними окисниками, які реагують з молекулами органічних забруднювачів, як правило, з їх повною мінералізацією:



Можливі також стадії руйнування органічних сполук за участю генерованих на поверхні каталізатора потужних окисників – частинок $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OON}$ та H_2O , які для спрощення тут не вказані.

Втім, на поверхні також відбуваються небажані реакції рекомбінації фотохімічно генерованих дірок та електронів, які супроводжуються дисипацією енергії:



Підвищення фотохімічної активності TiO_2 каталізатора за умов модифікації іонами аргентуму пов'язують з тим, що іони Ag^+ поглинають електрони і таким чином знижують швидкість стадії рекомбінації (5), залишаючи в активному стані на поверхні більшу кількість позитивних дірок [6].

Також існує думка, що допування поверхні титан(IV) діоксиду іонами металів приводить до впровадження останніх у кристалічну ґратку і відповідної зміни електронної структури, що полегшує фотохімічну генерацію дірок та електронів на стадії (1) за рахунок звуження забороненої зони (band gap) [14]. Останній ефект повинен мати своїм наслідком так званий червоний зсув, який проявляється у виникненні фотохімічної активності у видимій ділянці спектра.

У даній роботі нам не вдалося виявити більш-менш помітну фотохімічну активність каталізатора – КЕП Fe/TiO_2 з золам титан(IV) діоксиду, модифікованим іонами аргентуму, у видимій ділянці електромагнітного випромінювання¹. Тому можна зробити закономірне при-

пущення про те, що основним чинником, який пояснює зростання фотокаталітичної активності Fe/TiO_2 з модифікацією іонами Ag^+ , є гальмування рекомбінації фотохімічно збуджених дірок.

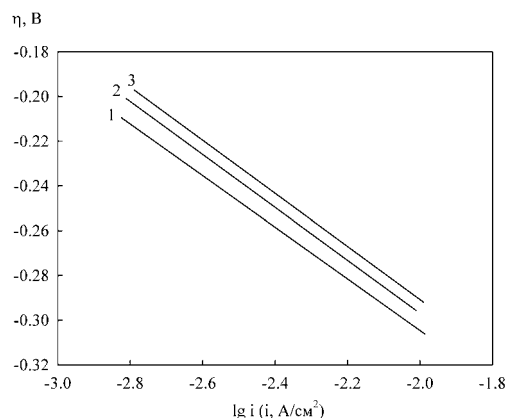


Рис. 6. Тафельські залежності для реакції електровиділення водню в 1 М NaOH на різних електродах: (1) – Fe покриття; (2) – КЕП Fe/TiO_2 без іонної модифікації при синтезі золю, (3) – КЕП Fe/TiO_2 з додаванням іонів Ag^+ при синтезі золю. Композиційні покриття містять 5 мас.% TiO_2

Електрокаталітичні властивості композиційних покриттів Fe/TiO_2 визначалися на прикладі реакції електровиділення водню у лужному середовищі (рис. 6). Обчислені значення констант у рівнянні Тафеля та струми обміну і коефіцієнти перенесення зведені у табл. 2. Як видно, нахил тафельських залежностей на залізі та композиції залізо– TiO_2 приблизно дорівнює $-110 \dots -120$ мВ, що визначає значення коефіцієнта перенесення близькі до 0,5 і вказує на незмінність «звичайного» механізму реакції виділення водню у лужному середовищі на металах родини феруму, в якому лімітувальною є стадія перенесення заряду [2]. Впровадження частинок TiO_2 у залізню матрицю приводить до збільшення електрокаталітичної активності (зростання струму обміну), причому модифікація золю TiO_2 іонами аргентуму при синтезі сприяє певному покращенню електрокаталітичної активності (хоча й відносно невеликому).

Ми вважаємо, що підвищення електрокаталітичної активності композиційних покриттів Fe/TiO_2 у реакції виділення водню у порівнянні з Fe покриттям пов'язане з підвищенням концентрації поверхневих активних центрів і наявністю редокс-пар, що містять сполуки титану у

¹ У цих експериментах використовували світлодіодну лампу потужністю 20 Вт, випромінюванням якої в УФ-діапазоні можна знехтувати.

проміжних ступенях окиснення [2,15]. 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 решітці може підвищити кількість іонів титану у проміжних ступенях окиснення, що і пояснює спостережені нами ефекти.

Таблиця 2

Обчислені значення тафелевських констант (а, b), струмів обміну (i_0) та коефіцієнтів перенесення (α) реакції електровиділення водню у розчині 1 М NaOH на різних електродах. Композиційні покриття містять 5 мас.% TiO_2

Електрод	a, В	b, В	i_0 , А/см ²	α
Fe	-0,528	-0,115	$2,56 \times 10^{-5}$	0,51
Fe/ TiO_2 (не модифікований)	-0,520	-0,114	$2,73 \times 10^{-5}$	0,51
Fe/ TiO_2 (золь TiO_2 модифікований іонами Ag^+)	-0,509	-0,112	$2,75 \times 10^{-5}$	0,52

Висновки

Показано, що при синтезі золю титан(IV) діоксиду методом гідролізу тетрабутоксититану у метансульфонатному розчині введення іонів аргентуму(I) сприяє зниженню розміру утворюваних наночасточок TiO_2 . Додавання синтезованого гідрозолю до метансульфонатного електроліту залізнення дозволяє одержати 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 перевищує мікротвердість індивідуальної залізної матриці унаслідок ефекту дисперсійного зміцнення. Оцінені фотокаталітичні властивості синтезованих композиційних покриттів у реакції розкладу органічного барвника – метилового оранжевого – 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.

Подяки

Робота виконана за фінансової підтримки

Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації проекту 0116U001490).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Fe/TiO₂ composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation* / Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Kityk A.A., Korniy S.A., Danilov F.I. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2017. – Vol.5. – P.136-146.
2. *Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions* / Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol.41. – P.7363-7372.
3. *Electrodeposition of composite Fe–TiO₂ coatings from methanesulfonate electrolyte* / Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2016. – Vol.52. – P.532-537.
4. *What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test* / Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2010. – Vol.216. – P.179-182.
5. *Chen W., Gao W. Sol-enhanced electroplating of nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings – The effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties* // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol.55. – P.6865-6871.
6. *Nasirian M., Mehrvar M. Modification of TiO₂ to enhance photocatalytic degradation of organics in aqueous solutions* // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol.4. – P.4072-4082.
7. *Mital Gupta S., Tripathi M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route* // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2012. – Vol.10. – P.279-294.
8. *Electrodeposition of composite PbO₂–TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes* / Knysh V., Luk'yanenko T., Shmychkova O. et al. // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – Vol.21. – P. 537-544.
9. *Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages* / Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. // *Green Chem.* – 1999. – Vol.1. – P.127-140.
10. *Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte* / Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Danilov F.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2014. – Vol.87. – P.283-288.
11. *Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath* / Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2015. – Vol.51. – P.65-75.

12. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol.201. – P.371-383.

13. Chen W., Gao W., He Y. A novel electroless plating of Ni–P–TiO₂ nano-composite coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol.204. – P.2493-2498.

14. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., et al. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – Vol.125. – P.331-349.

15. Production and properties of electrolytic Ni–P–TiO₂ composite layers / Gierlotka D., Rowinski E., Budniok A., Lagiewka E. // *J. Appl. Electrochem.* – 1997. – Vol.27. – P.1349-1354.

Надійшла до редакції 20.07.2017

ELECTRODEPOSITION OF COMPOSITE Fe–TiO₂ ELECTRODEPOSITS FROM COLLOIDAL ELECTROLYTE

A.V. Tsurkan^a, E.A. Vasil'eva^a, T.O. Cheipesh^b, S.A. Korniy^{a,c}, V.S. Protsenko^a, F.I. Danilov^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Kharkov V. Karazin National University, Kharkov, Ukraine

^c Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

This paper reports the results of the study of composite coatings electrodeposition from acid iron plating bath containing TiO₂ sol. Hydrosol of titania has been produced by hydrolysis of tetrabutylorthotitanat in a methanesulfonate aqueous solution. The modification of TiO₂ sol by Ag⁺ ions has been investigated. The modification of sol by Ag⁺ ions was shown to result in a decrease of average diameter of TiO₂ particles from about 48 nm to about 18 nm. The synthesized TiO₂ hydrosol was introduced into methanesulfonate iron plating bath from which composite Fe/TiO₂ coatings were electrodeposited. The content of TiO₂ in composites increases with an increase in the concentration of dispersed phase in colloidal electrolyte and with a decrease in the current density; it can reach 6–7 wt.%. The microhardness of Fe/TiO₂ composites is higher than that of iron deposits due to dispersion strengthening of material. The modification of TiO₂ sol by Ag⁺ ions in the course of its synthesis leads to the growth of microhardness. The photocatalytic activity of Fe/TiO₂ towards the reaction of methyl orange dye degradation under the action of UV radiation was shown to increase when using the deposits fabricated from the electrolyte containing TiO₂ sol modified by Ag⁺ ions. The modification of TiO₂ sol by silver (I) ions also results in a certain growth in exchange current density of hydrogen evolution reaction on Fe/TiO₂ composite. The effects of the modification of TiO₂ sol by Ag⁺ ions on the photocatalytic and electrocatalytic properties of electrodeposited Fe/TiO₂ composites were considered in terms of relevant changes in morphology, particles size and electronic structure of the synthesized titanium dioxide.

Keywords: composite electrodeposited coatings; iron; titanium dioxide; modification; photocatalytic properties; hydrogen evolution reaction.

REFERENCES

1. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Kityk A.A., Korniy S.A., Danilov F.I. Fe/TiO₂ composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, vol. 5, pp. 136-146.

2. Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. Electrochemical activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposites for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 7363-7372.

3. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrodeposition of composite Fe–TiO₂ coatings from methanesulfonate electrolyte. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, vol. 52, pp. 532-537.

4. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, vol. 216, pp. 179-182.

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

6. Nasirian M., Mehrvar M. Modification of TiO₂ to enhance photocatalytic degradation of organics in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, pp. 4072-4082.

7. Mital Gupta S., Tripathi M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Central European Journal of Chemistry*, 2012, vol. 10, pp. 279-294.

8. Knysh V., Luk'yanenko T., Shmychkova O., Amadelli R., Velichenko A. Electrodeposition of composite PbO₂–TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, vol. 21, pp. 537-544.

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

10. 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.

11. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51, pp. 65-75.

12. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 371-383.

13. Chen W., Gao W., He Y. A novel electroless plating of Ni–P–TiO₂ nano-composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, pp. 2493-2498.

14. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falara P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionisiou D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2012, vol. 125, pp. 331-349.

15. Gierlotka D., Rowinski E., Budniok A., Lagiewka E. Production and properties of electrolytic Ni–P–TiO₂ composite layers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, vol. 27, pp. 1349-1354.