

Розробка нового суспензійного електроліту на основі метансульфонової кислоти для електроосадження композитів Cu-TiO_2

І. В. Скар, Ю. Є. Скар, Т. В. Гриднєва, П. В. Рябік, О. В. Демчишина, Д. В. Герасименко

Електроосадження композиційних покриттів на основі міді є перспективним напрямком створення новітніх матеріалів поліфункціонального призначення. Важливим напрямком застосування композитів є використання їх у системах очистки газових викидів та стічних вод. В якості фотокаталізаторів фотодеструкції органічних забруднювачів стічних вод доцільно використовувати напівпровідникові оксидні матеріали, зокрема титан діоксид. Конструкційні особливості обладнання для очищення стічних вод потребують фіксації частинок титан діоксиду в жорсткій матриці. Вирішенням задачі з фіксації фоточутливих елементів на поверхні певної конфігурації є електроосадження покриттів композитами, зокрема Cu-TiO_2 . Важливим фактором, що впливає на функціональні характеристики композитів і технологічне оформлення їх одержання є природа електроліту. Показано, що електроосадження композитів Cu-TiO_2 із метансульфонатних електролітів дозволяє зменшити коагуляцію дисперсної фази і одержати покриття з високим вмістом титан діоксиду із суспензійного розчину, що містить не більше 4 г/л TiO_2 . Встановлено, що вміст дисперсної фази в композиті, одержаному при густині струму 2 А/дм² і концентрації титан діоксиду в електроліті на рівні 4 г/л, становить 1,3 мас. %, що вдвічі більше ніж при використанні сульфатного електроліту. Показано, що збільшення вмісту дисперсної фази в покриттях з 0,1 до 1,3 мас. % супроводжується зростанням ступеню фотодеструкції барвника з 6 до 15,5 відсотків. Мікротвердість покриттів зростає при цьому на 30 %. Розроблений електроліт для одержання композитів Cu-TiO_2 є важливим внеском у розвиток синтезу зносостійких високоефективних фотокаталізаторів для очистки стічних вод від органічних забруднювачів.

Ключові слова: метансульфонатний електроліт, композиційні покриття, титан діоксид, фотокаталіз, мікротвердість.

1. Вступ

Важливим аспектом в збереженні довкілля є максимально повне знешкодження промислових викидів. Кількісний і якісний склад виробничих стічних вод досить різноманітний і залежить від галузі промисловості та її технологічних процесів [1]. До забруднювачів водойм органічними речовинами слід віднести виробництва шкіряної і целюлозно-паперової промисловості. Також, відходи органічного походження продукують виробництва барвників та пігментів, цукрові та пивоварні заводи, підприємства м'ясо-молочної, консервної і кондитерської промисловості тощо. Очищення стічних вод від органічних забруднювачів базується на ме-

тодах їх деструкції [2]. Зокрема, це окиснення, яке дозволяє отримати воду з дуже низьким рівнем забруднення. Також, поширеним методом знешкодження органічних забруднювачів є обробка стічних вод ультрафіолетовим випромінюванням [3], яка зазвичай потребує використання каталізатору. Для очищення води та повітря від органічних забруднень, а також для знищення бактерій використовують оксиди металів, такі як TiO_2 , CuO , WO_3 тощо [4]. Титан діоксид характеризується високою фоточутливістю. В якості фотокаталізатору, пріоритетним є використання кристалічної модифікації титан діоксиду типу анатаз [5]. З огляду на те, що TiO_2 є хімічно та біологічно інертним і має низьку вартість, на сьогоднішній день титан діоксид розглядається як найбільш перспективний фотокаталізатор [6]. Обробка стічних вод ультрафіолетом за присутності TiO_2 позиціонується в якості однієї з кращих дезінфекційних технологій, оскільки, на відміну від інших подібних технологій не продукує канцерогенні або мутагенні сполуки [7].

Найбільші перспективи використання титан діоксиду в якості фотокаталізатору очікуються в технологічних процесах очистки стічних вод, які містять барвники синтетичного та органічного походження. Такі стічні води поширені у текстильній, косметичній та харчовій промисловостях [7]. Застосування фотокаталізаторів дає можливість не тільки знебарвлювати барвники, а й провести їх деструкцію [8].

Перспективним напрямком розробки фотокаталізаторів є отримання композиційних покриттів з інкорпорованими в металічну матрицю фотокаталітично-активних частинок [9, 10]. Композити можна наносити на поверхню носія заданої форми, який забезпечує контакт з забруднювачем.

Композити являють собою структуру, що складається з металічної матриці та рівномірно розподілених в ній частинок другої фази. Зазвичай, інкорпоровані частинки значно збільшують твердість та зносостійкість покриттів [11]. Властивості композитів залежать від форми і розміру частинок дисперсної фази в електrolіті, їх розподілу всередині композиту [12].

Серед основних способів одержання композиційних покриттів слід відмітити хімічний та електрохімічний способи. Формування композиційних покриттів хімічним способом забезпечує рівномірність їх нанесення і низьку пористість. Проте, розчини, які використовуються в таких процесах мають високу вартість та низьку стабільність. Крім того, хімічне нанесення покриттів відбувається в умовах підвищених температур.

На противагу хімічному способу, електрохімічне нанесення композиційних покриттів проходить з помітно більшою швидкістю. До того ж, електроосадження покриттів характеризується керованістю та надійністю технологічного процесу.

Слід зазначити, що широкого застосування набули композиційні покриття на основі міді. Це обумовлено їх високими фізико-хімічними характеристиками, підвищеною твердістю, зносостійкістю і міцністю при високих температурах. Покриття на основі міді забезпечують високі значення електропровідності, теплопровідності, пластичності [13].

У зв'язку з цим, представляються актуальними дослідження фотокаталітичних та фізико-хімічних властивостей композитів Cu-TiO_2 , одержаних електрохімічним способом.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Композиційні покритви на основі металічної матриці та інкорпорованих в неї частинок неметалевої фази забезпечують необхідні фізико-хімічні властивості поверхні деталей, на які вони наносяться, і не змінюють форми цих деталей. Такі покритви одержують із суспензійних електролітів, що містять дисперговану неметалеву фазу. Для підтримання дисперсної фази у зваженому стані електроліт перемішується або забезпечується його інтенсивна циркуляція.

Найбільш поширеним матеріалом, що використовується в якості наповнювача композитів, є титан діоксид. Титан діоксид виступає в якості дисперсної фази при електроосадженні композитів з різними металами основи, наприклад Cu, Zn, Ni тощо [13–16]. Вибір матеріалу металевої матриці залежить від умов використання композитів. Проте, зазвичай, це зносостійкі композити і дослідження фотокаталітичних властивостей таких покриттів не проводились.

Перевагами титан діоксиду є доступність, нетоксичність, фотокаталітична активність тощо [17]. Титан діоксид також привертає до себе увагу в якості армуючого агента металевої матриці для підвищення твердості, корозійної тривкості [15]. Зокрема, інкорпоровані в мідну матрицю частинки титан діоксиду використовуються для зміцнення мідних покриттів [18], використання яких є стратегічно важливим в електроніці та робототехніці [19]. Ще одним важливим напрямком використання композитів Cu–TiO₂ є формування шарів фотокаталізаторів розкладання органічних забруднювачів стічних вод. Проте, в даних роботах цій проблематиці не преділено уваги.

В роботі [20] досліджено фізико-механічних властивостей зразків Cu–TiO₂. Показано, що густина, питома електрична провідність, значення твердості та швидкості зносу істотно змінюються в залежності від кількості TiO₂ в матриці міді [20]. Зі збільшенням кількості TiO₂ в металевій матриці твердість і питомий електричний опір збільшуються, а густина композитів Cu–TiO₂ знижується. В роботі [21] досліджено вплив складу сульфатного електроліту осадження і умов електролізу на склад композитів Cu–TiO₂. Показано, що збільшення концентрації титан діоксиду в електроліті до 20 г/л призводить до підвищення його вмісту в композиті до 2,26 % мас. Підвищення густини струму та зниження рН електроосадження сприяє зниженню вмісту дисперсної фази в композитах. При збільшенні концентрації титан діоксиду в сульфатному електроліті до 50 г/л в [22] вдалось одержати покритви композитом Cu–TiO₂ з вмістом дисперсної фази на рівні 4,2 % мас. В роботі [23] встановлено кореляцію між вмістом титан діоксиду в композитах Cu–TiO₂ і їх мікротвердістю. Показано, що при збільшенні дисперсної фази в композитах спостерігається пропорційне збільшення значень мікротвердості покриттів. Отже, збільшити вміст титан діоксиду в композитах Cu–TiO₂ і разом з цим збільшити мікротвердість покриттів вдається лише за використання високої концентрації титан діоксиду в електроліті. Проте залишились не вирішеними питання, пов'язані зі збільшенням вмісту титан діоксиду в композитах при використанні достатньо розведених по дисперсній фазі електролітів.

Причиною цьому є об'єктивні труднощі, пов'язані із тим, що двозарядний сульфат-аніон провокує суттєву коагуляцію дисперсної фази. Це призводить до утворення крупних агломератів, інкорпорація яких в покритви утруднена. Отже,

збільшити вміст TiO_2 в композитах Cu-TiO_2 становиться проблематичним [24]. Варіантом подолання таких труднощів може бути використання горизонтального катоду, на який седиментує дисперсна фаза. Саме такий підхід використано в роботі [24]. Автори запропонували наносити композиційні покриття Cu-TiO_2 на горизонтально розташований катод, на який подається струмінь суспензійного електроліту. Така організація проведення процесу дозволяє суттєво збільшити вміст титан діоксиду в покриттях. За присутності в електроліті 50 г/л TiO_2 вміст титан діоксиду в композитах сягає 7,25 % мас. Відповідно, спостерігається збільшення мікротвердості покриттів до 218,7 кг/мм². Ще одним варіантом вирішення проблеми значної коагуляції частинок титан діоксиду в сульфатному електроліті є використання поверхнево-активних речовин. В роботі [25] зазначається, що наявність поверхнево-активних речовин в суспензійному електроліті призводить до його стабілізації. Це відбувається за рахунок збільшення змочуваності і зміни поверхневого заряду дисперсних частинок.

Проте, кардинальним рішенням, що дозволяє зменшити коагуляцію дисперсної фази є використання електроліту з однозарядним аніоном. Таким електролітом може бути розчин на основі метансульфонової кислоти. Дійсно, в роботі [26] показано, що розмір частинок ZrO_2 в метансульфонатному електроліті менший ніж в сульфатному. Метансульфонатні електроліти для електроосадження металів, сплавів і композитів [27–29] виявили низку корисних властивостей. Зокрема, це висока розчинність солей, низька перенапруга виділення металів, висока електропровідність. В [30] показано, що завдяки високій розчинності метансульфанату міді можна використовувати достатньо концентровані по іонам міді розчини, які характеризуються високою електропровідністю. Використання метансульфонатного електроліту міднення дозволяє одержувати дрібнокристалічні рівномірні покриття міді в широкому діапазоні густин струму.

Отже, при одержанні композитів Cu-TiO_2 із сульфатних електролітів ускладнюючим фактором є коагуляція дисперсної фази. Внаслідок цього не вдається одержати композити з високим вмістом TiO_2 із електролітів, що містять невелику кількість дисперсної фази. Водночас, збільшення концентрації титан діоксиду в електроліті супроводжується седиментацією частинок дисперсної фази. Відповідно, виникає необхідність більш інтенсивного перемішування електроліту. Представляється можливим уникнути цих технологічних складнощів при використанні метансульфонатного електроліту, коагулююча дія аніону якого є суттєво меншою ніж у сульфат-аніона. Виходячи з цього, можна стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого встановленню закономірностей електроосадження та властивостей композитів Cu-TiO_2 , одержаних із метансульфонатних електролітів.

3. Мета і задачі дослідження

Метою дослідження є розробка нового метансульфонатного електроліту для електроосадження композиційних покриттів Cu-TiO_2 . Це дасть можливість вдосконалити технологію одержання композиційних покриттів в аспекті технологічного спрощення проведення процесу та підвищення фотокаталітичних та фізико-хімічних властивостей покриттів.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– дослідити вплив складу електроліту та режимів електролізу на вміст дисперсної фази в композиційних покриттях Cu–TiO₂, одержаних із метансульфонатних розчинів;

– дослідити вплив умов електролізу на фотокаталітичні та фізико-хімічні властивості композиційних покриттів Cu–TiO₂, одержаних із метансульфонатних електролітів.

4. Матеріали та методи дослідження закономірностей електроосадження композитів Cu–TiO₂ та їх властивостей

Електроосадження композиційних покриттів Cu–TiO₂ проводили із метансульфонатного електроліту суспензійного типу (табл. 1) на мідну фольгу розміром 3×2 см² при температурі 293 К. Для одержання покриттів Cu–TiO₂ використовували порошок титан діоксиду Р 25 (Degussa) [31]. Торговий порошок являє собою суміш алотропічних модифікацій титан діоксиду анатазу і рутилу у співвідношенні 80:20, відповідно. Декларований середній розмір частинок титан діоксиду становить 31 нм. Метансульфонова кислота (70 % мас.) та купрум(II) метансульфонат (40 % мас.) виробництва фірми BASF.

Таблиця 1

Склад електролітів для електроосадження композиційних покриттів Cu–TiO₂

Компоненти електроліту	Концентрація компонентів електроліту, моль/л
Cu(CH ₃ SO ₃) ₂	0,6
CH ₃ SO ₃ H	0,6
TiO ₂ , г/л	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0

Електроосадження композиту Cu–TiO₂ проводили в усталених гідравлічних умовах. Процес проводився при перемішуванні електроліту з використанням магнітної мішалки (рис. 1). Швидкість перемішування складала 500 об/хв. Сталий струм забезпечувався джерелом струму BVP Electronics Home Tools (Україна). Робочі густини струму складали, А/дм²: 2, 3, 5, 7.

Вміст титан діоксиду визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного методу [32] при використанні рентгенівського енергодисперсійного спектрометра СЕФ–01–М–1 "СПРУТ" (Україна).

Визначення розподілу дисперсної фази за розміром частинок проводили седиментаційним методом. Розрахунок розміру частинок TiO₂ проводили на основі даних зі швидкості седиментації дисперсної фази.

Фіксація седиментаційної кривої здійснювалась за допомогою комп'ютера, який отримував сигнал з цифрових торсіонних вагів Vibra HT (Японія). Під час дослідів частинки титан діоксиду осідали на чашечку, яка розташована коаксіально в циліндрі, наповненому суспензійним електролітом (рис. 2).

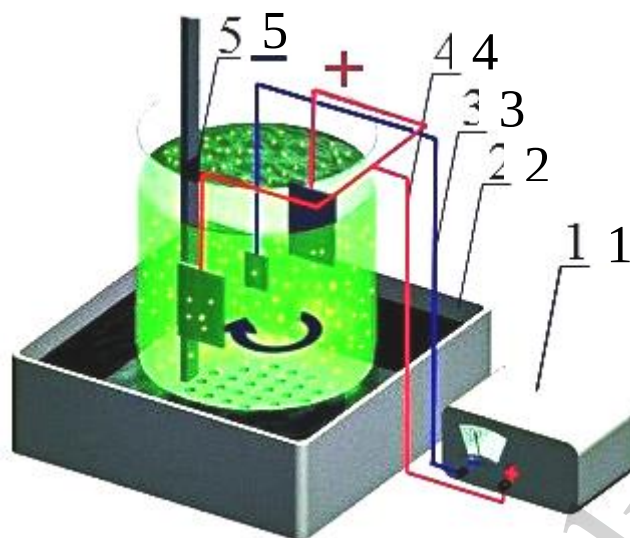


Рис. 1. Схема установки для електроосадження композиту Cu-TiO_2 : 1 – джерело струму, 2 – термостатована водяна баня, 3 – катодний струмопідвід, 4 – анодний струмопідвід, 5 – термометр



Рис. 2. Установка для проведення седиментаційного методу аналізу суспензійного електроліту

Обробку отриманих результатів проводили методом Цурюпи [33]. Суть методу полягає у встановленні диференціальної функції розподілу частинок за розмірами відповідно до рівняння:

$$F = 4Q_m \cdot \frac{r \cdot r_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3}, \quad (1)$$

де Q_m – стала, яка відповідає максимальній кількості дисперсної фази, яка осіла на чашечці протягом нескінченно великого часу, г; r – радіус частинок дисперсної фази, м; r_0 – стала.

Сталу r_0 розраховується за рівнянням:

$$r_0 = \sqrt{\frac{9\eta \cdot H}{2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \tau_0}}, \quad (2)$$

де η – в'язкість електроліту; ρ , ρ_0 – густина частинок і електроліту; H – висота стовпа суспензійного електроліту; τ_0 – половинний час осідання частинок. Величину Q_m знаходили з рівняння:

$$\tau/m_\tau = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m, \quad (3)$$

де τ – час осідання частинок; m_τ – маса частинок дисперсної фази, які осіли на чашечку за період часу τ .

Котангенс кута нахилу прямої у координатах $\tau/m_\tau - \tau$ до осі τ дорівнює Q_m . На осі ординат пряма відсікає відрізок, який дорівнює τ_0/Q_m .

Інтервал, якому відповідають розміри частинок дисперсної фази, визначали шляхом розрахунку мінімального та максимального радіусів цих частинок за рівняннями:

$$r_{\min} = r_0 \cdot (0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}, \quad (4)$$

$$r_{\max} = 3r_0. \quad (5)$$

Задавшись значеннями радіусів частинок у визначеному інтервалі від $r_{\min}$ до $r_{\max}$ розраховували функцію F за рівнянням (1) і будували диференціальну криву розподілу.

Фотокаталітичну активність Cu-TiO_2 оцінювали за результатами досліджень ступеню фотодеструкції метилового оранжевого під дією ультрафіолетового опромінення. Композиційні покриття Cu-TiO_2 , нанесені на мідну пластину площею 3 см^2 контактували з розчином метилового оранжевого при опроміненні ультрафіолетом (рис. 3).

В якості джерела випромінювання використовували лампу Bactosfera Sun Universal (Україна). Довжина хвилі випромінювання складала $253,7 \text{ нм}$. Вихідна концентрація барвника дорівнювала 6 мкмоль/л . Концентрацію барвника в розчині визначали за даними оптичної густини розчину метилового оранжевого при використанні фотоколориметру КФК-2-УХЛ 4.2 (Росія) з світлофільтром на 490 нм .

Значення оптичної густини розчину барвника є прямо пропорційними його концентрації в електроліті (рис. 4). Тобто, в досліджуваному діапазоні концентрацій метилового оранжевого виконується рівняння Бугера-Ламберта-Бера.

Мікротвердість покриттів Cu-TiO_2 визначали за Віккерсом при вимірюванні за допомогою приладу ПМТ-3 з навантаженням 50 г .

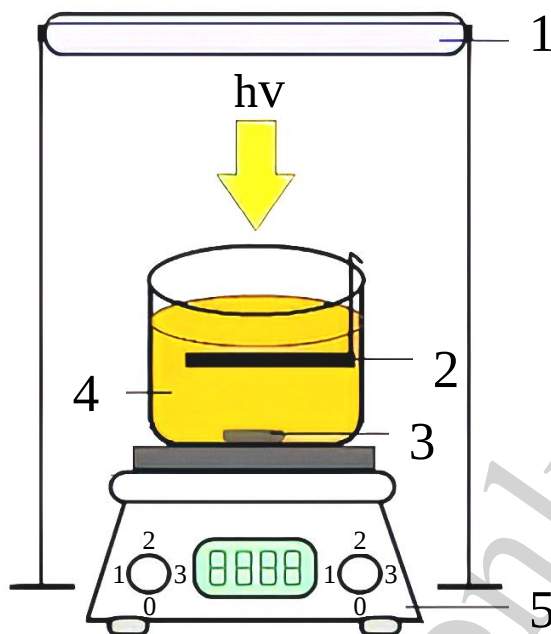


Рис. 3. Схема установки для проведення експерименту з фотодеструкції барвника за присутності композитів Cu-TiO_2 : 1 – ультрафіолетова лампа, 2 – пластина з композиційним покриттям, 3 – перемішувач, 4 – розчин метилового оранжевого, 5 – магнітна мішалка

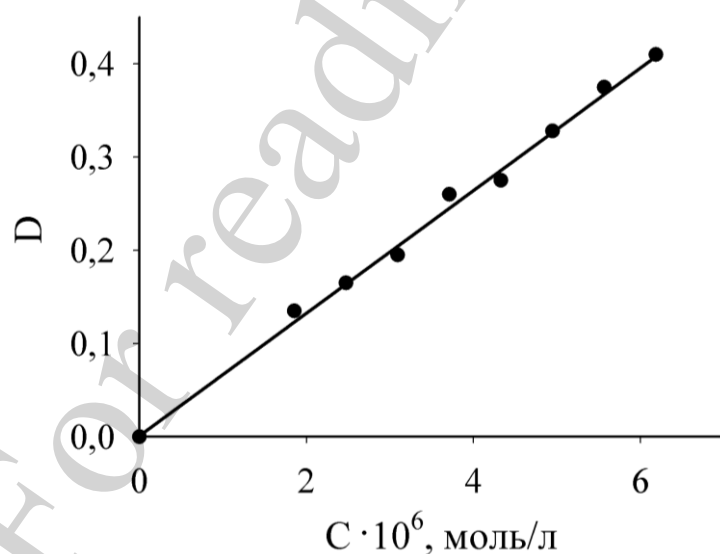


Рис. 4. Графік залежності оптичної густини розчину метилового оранжевого від його концентрації

Розрахунок значень мікротвердості проводили за формулою [27]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{l^2}, \quad (6)$$

де l – довжина діагоналі відбитка індентора, мкм.

Величину внутрішніх напруг композитів визначали методом гнучкого катоду за рівнянням [28]:

$$\sigma = \frac{E_k \cdot d_k \cdot (d_k + d_{oc}) \cdot z}{3l_p^2 \cdot d_{oc}}, \quad (7)$$

де E_k – модуль пружності мідної пластини катоду, МПа; d_k – товщина катодної пластини, м; d_{oc} – товщина покриття, м; l_p – довжина робочої частини катодної пластини, м; z – відхилення краю катодної пластини від вихідного положення, м.

5. Розробка нового метансульфонатного електроліту для електроосадження композитів Cu–TiO₂

5.1. Дослідження впливу складу електроліту та режимів електролізу на вміст дисперсної фази в композиційних покриттях Cu–TiO₂, одержаних із метансульфонатних розчинів

Електроосадження композитів Cu–TiO₂ проводили із суспензійного метансульфонатного електроліту, що містив порошок титан діоксиду в інтервалі 0,1–4 г/л. Електроліз проводили при перемішуванні зі швидкістю 500 об/хв. Перемішування досліджуваних суспензійних електролітів забезпечувало рівномірний розподіл дисперсної фази по всьому об'єму без утворення осаду на дні стакану (рис. 5). Отже, вся кількість дисперсної фази знаходилась у зваженому стані і може вважатися такою, що здатна приймати участь в утворенні композиційних покриттів.

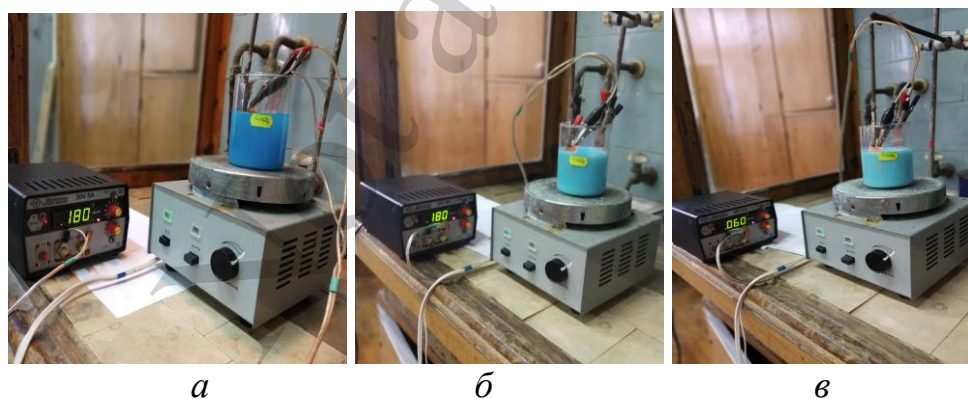


Рис. 5. Зовнішній вигляд суспензійного електроліту з вмістом титан діоксиду, г/л: а – 0,2; б – 2; в – 4

Для встановлення залежності вмісту титан діоксиду в композитах від концентрації частинок TiO₂ в метансульфонатному електроліті були отримані зразки покриттів при сталій густині струму і різних концентраціях дисперсної фази в електроліті. Такі залежності отримано для густин струму 2, 3, 5, 7 А/дм². Результати дослідження вмісту дисперсної фази в отриманих зразках зручно подати у вигляді залежності вмісту TiO₂ в покриттях від концентрації дисперсної фази в електроліті і густини струму електроосадження (рис. 6).

Дослідження впливу параметрів електролізу на склад покривів Cu-TiO_2 показало, що збільшення концентрації титан діоксиду в електроліті призводить до підвищення вмісту наповнювача в покриттях (рис. 6). Залежність кількості титан діоксиду в композитах від концентрації частинок в електроліті виявилась нелінійною. Суттєве зростання вмісту дисперсної фази в осадах спостерігається при початковому додаванні до електроліту міднення порошку титан діоксиду. При подальшому зростанні концентрації дисперсної фази в суспензії підвищення вмісту TiO_2 в композитах відбувається більш повільно.

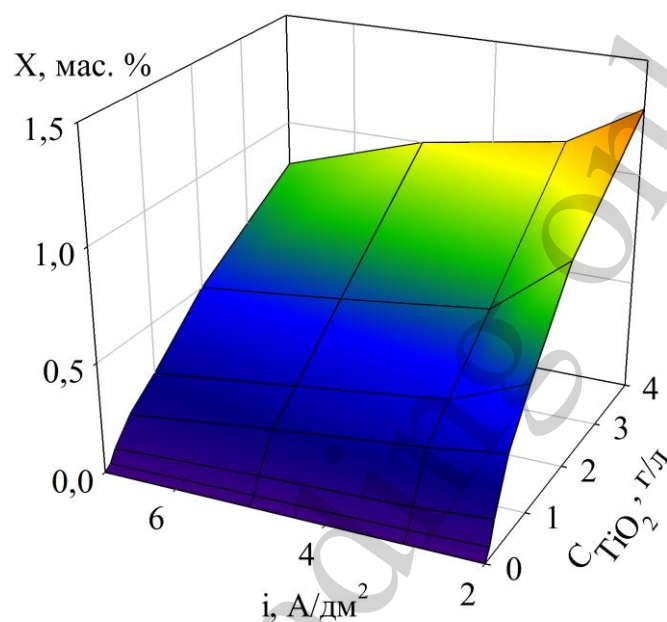


Рис. 6. Залежність вмісту титан діоксиду в композитах Cu-TiO_2 в залежності від концентрації дисперсної фази в електроліті і густини струму електроосадження

При збільшенні густини струму осадження композиційних покривів Cu-TiO_2 відбувається менш інтенсивна інкорпорація TiO_2 в мідну матрицю і вміст дисперсної фази знижується. Для пояснення природи впливу концентрації дисперсної фази в електроліті та густини струму електроосадження на вміст частинок титан діоксиду в композитах слід враховувати особливості формування композитів. В металеву матрицю потрапляють ті частинки, які знаходяться на поверхні катоду достатній проміжок часу для їх інкорпорації. Ступінь заповнення поверхні катоду частинками є величиною кінцевою. Отже збільшення концентрації дисперсної фази в електроліті має призводити до збільшення вмісту її в композитах не лінійно і при високих концентраціях в електроліті вміст частинок в покриттях асимптотично наближається до максимального значення. Формування композиту відбувається шляхом електроосадження металевої матриці і включення в неї інертних частинок. Частинки титан діоксиду частково екранують поверхню катоду і розподіл силових ліній електричного поля по цій поверхні є не рівномірним. Це, власне, і обумовлює інкорпорацію частинок ти-

тан діоксиду в мідну матрицю. Збільшення густини струму, напевно, призводить до перерозподілу густини струму по катодній поверхні зі зменшенням відмінностей значень густин струму на вільній і частково зайнятій дисперсною фазою поверхні катоду. Це може пояснити зменшення вмісту титан діоксиду в композитах Cu–TiO₂ при збільшенні густини струму електроосадження.

5. 2. Дослідження впливу умов електролізу на фотокаталітичні та фізико-хімічні властивості композиційних покриттів Cu–TiO₂, одержаних із метансульфонатних електролітів

Включення частинок титан діоксиду в металеву матрицю надає композиту Cu–TiO₂ фотокаталітичні властивості. Дослідження фотокаталітичної активності композитів проводили при використанні модельного розчину барвника метилового оранжевого. Ступінь фотодеструкції барвника визначали за рівнянням

$$Y = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (8)$$

де C_0 – вихідна концентрація метилового оранжевого в розчині; C – поточна концентрація метилового оранжевого в розчині.

Як видно із рис. 7, ступінь фотодеструкції метилового оранжевого під дією ультрафіолету без фотокаталізатору не перевищує одного відсотка. Введення в систему композиційного покриття Cu–TiO₂ призводить до суттєвого збільшення ступеню фотодеструкції.

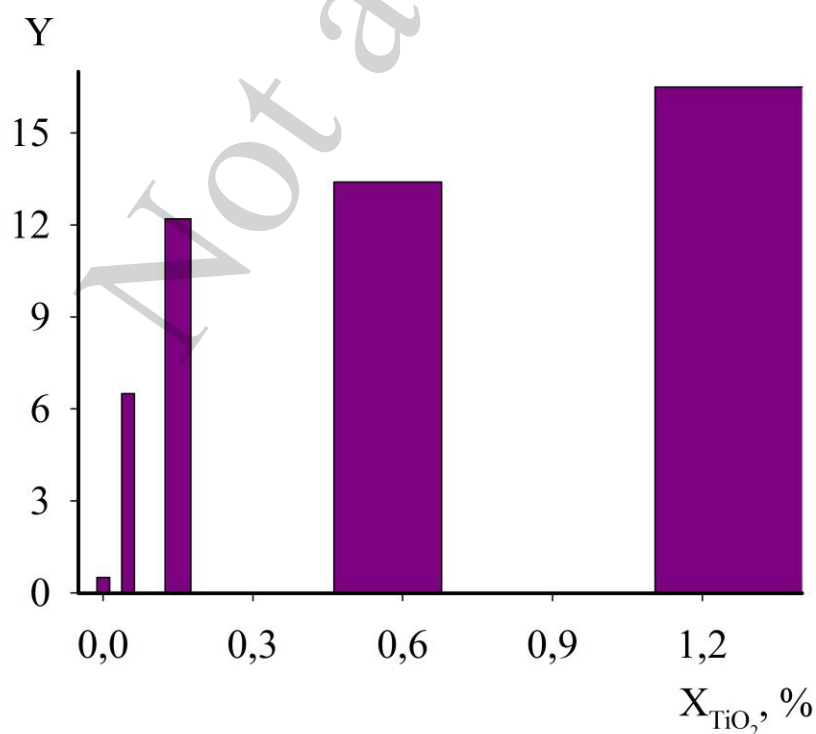
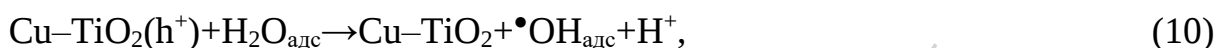
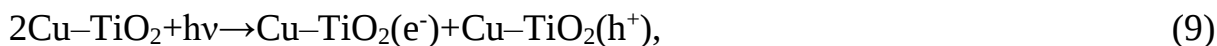


Рис. 7. Залежність ступеню фотодеструкції метилового оранжевого від вмісту титан діоксиду в композитах Cu–TiO₂

Збільшення вмісту титан діоксиду в покриттях, природно, підсилює фотока-
талітичний ефект розкладання барвника і концентрація його зменшується.

Вочевидь, збільшення вмісту титан діоксиду в композиті обумовлює про-
порційне збільшення вільної поверхні титан діоксиду, яка контактує з розчином
метилового оранжевого. Відповідно до [34], відбувається перебіг наступних
процесів:



Ультрафіолетове опромінення переводить електрони на поверхні Cu-TiO_2
з валентної зони в зону провідності. Це призводить до того, що відбувається
утворення пари електрон-дірка. Утворена дірка, мігрує на поверхню частинки
титан діоксиду і розкладає адсорбовану молекулу води. Утворюється гідрокси-
льний радикал. Висока реакційна активність радикалу обумовлює його взаємо-
дію з адсорбованими на поверхні композиту Cu-TiO_2 молекулами метилового
оранжевого (МО).

Для використання фотокалітичних композитів при очистці стічних вод
такі покриття мають бути достатньо зносостійкими і добре зчепленими з осно-
вою. Безперервна подача води у відповідних пристроях обумовлює тертя ріди-
ни о поверхню фотокалізатора. Отже, слід оцінити вплив дисперсної фази на
мікротвердість і внутрішні напруження покриттів Cu-TiO_2 .

Мікротвердість композитів Cu-TiO_2 , одержаних із метилсульфонатних елек-
тролітів, збільшується при збільшенні вмісту титан діоксиду в композитах (рис. 8).

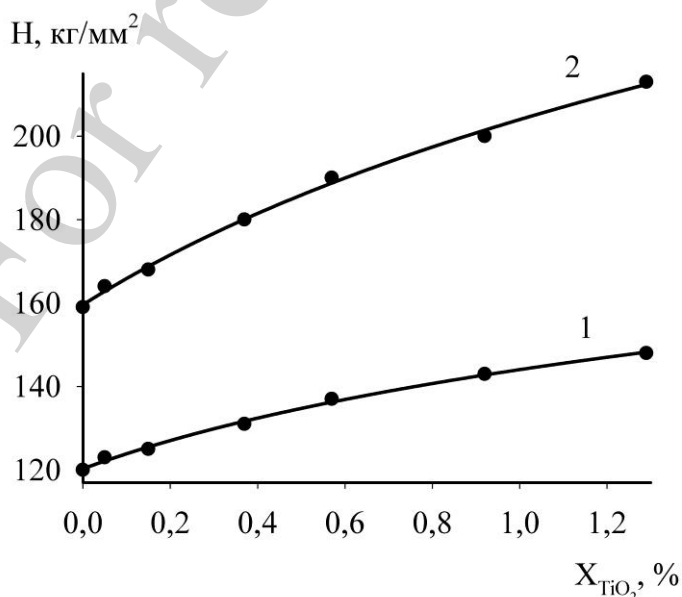


Рис. 8. Залежність мікротвердості композитів Cu-TiO_2 від концентрації диспер-
сної фази в електроліті, одержаних при густині струму, А/дм^2 : 1 – 2; 2 – 7

Збільшення густини струму призводить до збільшення мікротвердості чистої міді, а за присутності в електроліті титан діоксиду ці показники для осаджуваних композитів є ще більшими. Отже, дисперсна фаза сприяє збільшенню мікротвердості композитів. Це пов'язано, як з викривленням кристалічної ґратки, так і зі зміцненням, обумовленим більшою твердістю оксидної фази порівняно з міддю.

На рис. 9 наведені залежності внутрішніх напружень композитів Cu–TiO₂, електроосаджених із метилсульфонатних суспензійних електролітів.

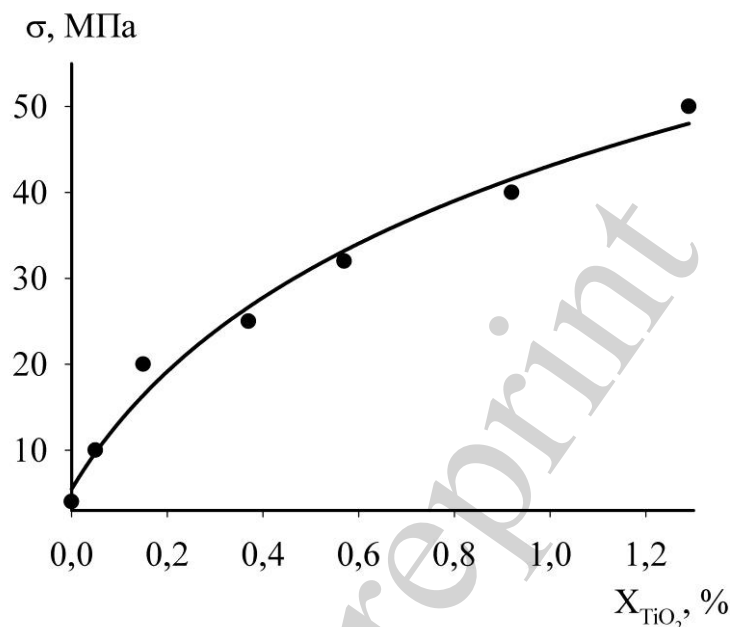


Рис. 9. Залежність внутрішніх напруг композитів від вмісту TiO₂ в покриттях Cu–TiO₂, одержаних при $i=2 \text{ А/дм}^2$

Як видно з рисунку, збільшення вмісту дисперсної фази в композитах Cu–TiO₂ викликає підвищення внутрішніх напруг розтягнення покриттів. Ймовірно, збільшення внутрішніх напружень відбувається внаслідок викривлення кристалічної ґратки міді інкорпорованими частинками дисперсної фази і цей ефект тим більший, чим більший вміст дисперсної фази в покриттях. Певне збільшення внутрішніх напруг композиційних покриттів є небажаним ефектом. Але максимальна величина цих напруг не перевищує 50 МПа і зчеплення композиційних покриттів з пластиною є добрим.

6. Обговорення результатів дослідження закономірностей формування композитів Cu–TiO₂ із метансульфонатних електролітів

Одержані залежності вмісту титан діоксиду в покриттях Cu–TiO₂, одержаних із метансульфонатних електролітів, від умов проведення електролізу вказують на суттєву інкорпорацію дисперсної фази. Так, при концентрації TiO₂ в електроліті, що дорівнює 4 г/л вміст дисперсної фази складає 1,3 % мас. В той же час, при концентрації титан діоксиду 5 г/л в сульфатному електроліті вміст дисперсної фази в покриттях становить 0,81 % [21]. Це пояснюється тим, що вміст дисперсної фази в композитах визначається розміром частинок в суспензійному електроліті.

В цьому контексті важливим є те, що метансульфонат-аніона чинить меншу коагулюючу дію на дисперсію титан діоксиду в електроліті.

Для визначення розподілу частинок титан діоксиду за розмірами в метансульфонатному електроліті було проведено седиментаційні дослідження. На рис. 10 представлені диференціальні залежності розподілу частинок за розмірами, які одержано безпосередньо після введення в електроліт порошку TiO_2 та із електроліту, перемішаному протягом 30 хвилин. Диференціальні криві мають екстремальний характер, що вказує на полідисперсність системи. Крива, яка одержана із суспензійного електроліту без попереднього перемішування, має розмитий максимум, що відповідає частинкам із переважним розміром 14 мкм. Перемішування суспензійного електроліту сприяє звуженню діапазону розмірів дисперсної фази і переважний розмір частинок зменшується вдвічі.

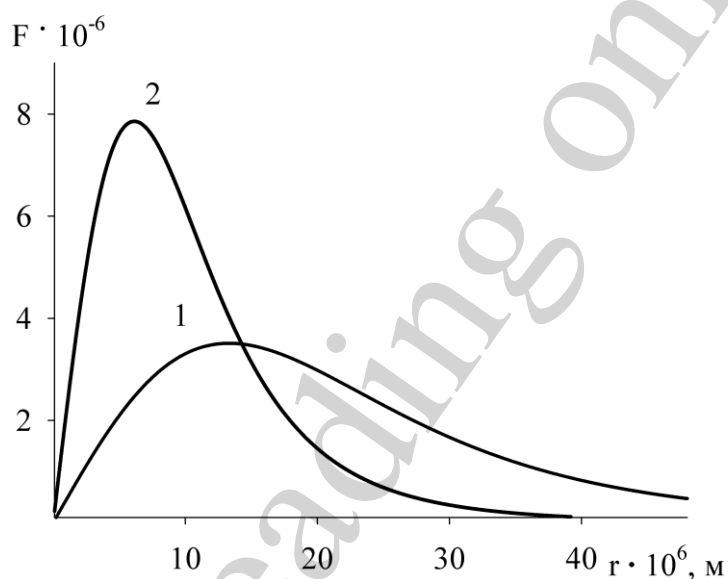


Рис. 10. Диференціальні криві розподілу частинок TiO_2 за розміром, одержані в метансульфонатному електроліті міднення, що містить 2 г/л титан діоксиду: 1 – без попереднього перемішування; 2 – з попереднім перемішуванням електроліту протягом 30 хвилин

Вочевидь, в електроліті для електроосадження композитів Cu-TiO_2 перебувають частинки TiO_2 різного розміру у встановленому діапазоні (рис. 10). Вихідні частинки розміром 31 нм мають надлишкову поверхневу енергію і утворюють агломерати. В електроліті при перемішуванні ці агломерати подрібнюються. Водночас, в електроліті на поверхні частинок утворюється подвійний електричний шар, у формуванні якого беруть участь іони, які присутні в електроліті. Зменшення товщини подвійного електричного шару призводить до коагуляції частинок. Отже, агломерати порошку титан діоксиду в електроліті задіяні у двох протилежних процесах. Вони руйнуються при перемішуванні та менші частинки частково укрупнюються внаслідок коагуляції. Одержані диференціальні криві розподілу частинок титан діоксиду за розміром відповідають деякому квазістаціонарному стану дисперсної системи.

Більша концентрація дрібних частинок TiO_2 у метансульфонатному електроліті порівняно із сульфатним електролітом обумовлює більший вміст титан діоксиду в композиційних покриттях. Відповідно, композити з високою фотокаталітичною активністю і значною мікротвердістю можна отримувати із менш концентрованих по титан діоксиду суспензійних електролітів. Тобто, при використанні розробленого електроліту значно спрощується технологічне оформлення процесу, при якому немає необхідності запроваджувати складні конструктивні рішення для підтримки у зваженому стані дисперсії високої концентрації.

Слід зазначити, що незважаючи на зменшення розмірів дисперсної фази в метансульфонатному електроліті, вихідні наночастинки титан діоксиду укрупнюються внаслідок коагуляції. Для вирішення проблеми з подальшого подрібнення частинок дисперсної фази в метансульфонатному електроліті в перспективі доцільно дослідити вплив на цей процес поверхнево-активних речовин.

7. Висновки

1. Встановлено залежності вмісту дисперсної фази в композитах Cu-TiO_2 від концентрації титан діоксиду в електроліті і густини струму електроосадження. Збільшення концентрації TiO_2 до 4 г/л приводить до збільшення вмісту дисперсної фази в осадах до 1,3 мас. % при густині струму 2 А/дм². При підвищенні густини струму вміст титан діоксиду в покриттях Cu-TiO_2 дещо знижується. Запропоновано пояснення виявлених закономірностей на основі уявлень про часткове заповнення катодної поверхні дисперсною фазою під час електролізу і нерівномірний розподіл густини струму на вільній і частково зайнятій частинками поверхні катоду. За допомогою седиментаційного методу аналізу встановлено, що переважний розмір частинок титан діоксиду в метилсульфонатному електроліті для електроосадження композитів Cu-TiO_2 складає 7 мкм. Показано, що рівноважний розмір частинок визначається процесами подрібнення агломератів в електроліті при перемішуванні та коагуляції частинок. Встановлено, що в метансульфонатному електроліті коагуляційний вплив аніону менший порівняно з сульфатним електролітом, що позитивно впливає на інкорпорацію дисперсної фази в покриття.

2. Досліджена фотокаталітична активність композитів Cu-TiO_2 , осаджених із метансульфонатного електроліту у процесі фотодеструкції метилового оранжевого. Показано, що збільшення вмісту титан діоксиду в покриттях Cu-TiO_2 призводить до зростання їх фотокаталітичної активності. Обґрунтовано доцільність збільшення вільної поверхні титан діоксиду, що контактує з розчином барвника з огляду на механізм фотокаталізу. Інкорпорація частинок титан діоксиду в мідну матрицю призводить до збільшення мікротвердості покриттів на 20–30 % внаслідок викривлення кристалічної ґратки металу та зміцнення за рахунок високої твердості TiO_2 . Наявність дисперсної фази в покриттях дещо збільшує внутрішні напруги розтягнення. Проте, покриття композитами Cu-TiO_2 , одержані із метансульфонатних електролітів є достатньо пластичними та добре зчепленими з основою. Розроблено метансульфонатний електроліт для електроосадження композитів Cu-TiO_2 , до складу якого входить 0,6 моль/л $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, 0,6 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 4 г/л TiO_2 . Встановлені показники з фотока-

талітичної активності та фізико-хімічних властивостей одержаних композитів Cu–TiO₂ вказують на високі перспективи використання їх в якості фотокаталізаторів при очистці стічних вод від забруднювачів органічного походження.

Література

1. Obinna, I. B., Ebere, E. C. (2019). A review: Water pollution by heavy metal and organic pollutants: Brief review of sources, effects and progress on remediation with aquatic plants. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 2 (03), 5–38. doi: <https://doi.org/10.24200/amecj.v2.i03.66>
2. Sharma, S., Bhattacharya, A. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*, 7 (3), 1043–1067. doi: <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>
3. Teoh, W. Y., Scott, J. A., Amal, R. (2012). Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (5), 629–639. doi: <https://doi.org/10.1021/jz3000646>
4. Argurio, P., Fontananova, E., Molinari, R., Drioli, E. (2018). Photocatalytic Membranes in Photocatalytic Membrane Reactors. *Processes*, 6 (9), 162. doi: <https://doi.org/10.3390/pr6090162>
5. Gupta, S., Tripathi, M. (2012). A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, 10 (2), 279–294. doi: <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0155-y>
6. Rasalingam, S., Peng, R., Koodali, R. T. (2014). Removal of Hazardous Pollutants from Wastewaters: Applications of TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–42. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/617405>
7. Gupta, V. K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., Shrivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering: C*, 31 (5), 1062–1067. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.03.006>
8. Davis, R. J., Gainer, J. L., O'Neal, G., Wu, I.-W. (1994). Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environment Research*, 66 (1), 50–53. doi: <https://doi.org/10.2175/wer.66.1.8>
9. Aruna, S. T., Muniprakash, M., William Grips, V. K. (2013). Effect of titania particles preparation on the properties of Ni–TiO₂ electrodeposited composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43 (8), 805–815. doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0565-y>
10. Mohajeri, S., Dolati, A., Ghorbani, M. (2015). The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni-TiO₂ nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates. *Surface and Coatings Technology*, 262, 173–183. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.042>
11. Wang, J., Xu, R., Zhang, Y. (2012). Study on characteristics of Ni-W-B composites containing CeO₂ nano-particles prepared by pulse electrodeposition. *Journal of Rare Earths*, 30 (1), 43–47. doi: [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(10\)60636-9](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(10)60636-9)

12. Berçot, P., Peña-Muñoz, E., Pagetti, J. (2002). Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology*, 157 (2-3), 282–289. doi: [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(02\)00180-9](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00180-9)
13. Khorashadizade, F., Saghafian, H., Rastegari, S. (2019). Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and properties of Cu-TiO₂ nanocomposite coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 98–107. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.020>
14. Gomes, A., da Silva Pereira, M. I., Mendonça, M. H., Costa, F. M. (2004). Zn–TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9 (4), 190–196. doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0573-2>
15. Lajevardi, S. A., Shahrabi, T. (2010). Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 256 (22), 6775–6781. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.088>
16. Sknar, Yu. E., Savchuk, O. O., Sknar, I. V., Danilov, F. I. (2017). Properties of Ni-TiO₂ composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte. *Functional Materials*, 24 (3), 469–475. doi: <https://doi.org/10.15407/fm24.03.469>
17. Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (1-2), 33–177. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
18. Warriar, K. G. K., Rohatgi, P. K. (1986). Mechanical, Electrical, and Electrical Contact Properties of Cu–TiO₂ Composites. *Powder Metallurgy*, 29 (1), 65–69. doi: <https://doi.org/10.1179/pom.1986.29.1.65>
19. Sknar, I., Petrenko, L., Cheremysynova, A., Plyasovskaya, K., Kozlov, Y., Amirulloeva, N. (2017). Investigation of adsorption behavior of smoothing additives in copper plating electrolytes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (11 (86)), 43–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.95724>
20. Moghanian, A., Sharifianjazi, F., Abachi, P., Sadeghi, E., Jafarikhrami, H., Sedghi, A. (2017). Production and properties of Cu/TiO₂ nano-composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 518–524. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.180>
21. Fawzy, M. H., Ashour, M. M., El-Halim, A. M. A. (1995). Effect of Some Operating Variables on the Characteristics of Electrodeposited Cu- α -Al₂O₃ and Cu-TiO₂ Composites. *Transactions of the IMF*, 73 (4), 132–138. doi: <https://doi.org/10.1080/00202967.1995.11871075>
22. Iticescu, C., Carac, G., Mitoseriu, O., Lampkt, T. (2008). Electrochemical deposition of composite coatings in copper matrix with TiO₂ nanoparticles. *Revue Roumaine de Chimie*, 53 (1), 43–47.
23. Ramalingam, S., Muralidharan, V. S., Subramania, A. (2009). Electrodeposition and characterization of Cu-TiO₂ nanocomposite coatings. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (11), 1777–1783. doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0870-x>
24. Ning, D., Zhang, A., Wu, H. (2019). Cu-TiO₂ composites with high incorporated and uniform distributed TiO₂ particles prepared by jet electrodeposition.

Surface Engineering, 35 (12), 1048–1054. doi: <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1598024>

25. Ning, D., Zhang, A., Murtaza, M., Wu, H. (2019). Effect of surfactants on the electrodeposition of Cu-TiO₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 1245–1250. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.077>

26. Sknar, Y. E., Amirulloeva, N. V., Sknar, I. V., Danylov, F. I. (2016). Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposites from Methanesulfonate Electrolytes. *Materials Science*, 51 (6), 877–884. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9916-2>

27. Sknar, Y. E., Amirulloeva, N. V., Sknar, I. V., Danylov, F. I. (2016). Influence of Methylsulfonate Anions on the Structure of Electrolytic Cobalt Coatings. *Materials Science*, 52 (3), 396–401. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9970-9>

28. Sknar, Y., Sknar, I., Cheremysynova, A., Yermolenko, I., Karakurkchi, A., Mizin, V. et. al. (2017). Research into composition and properties of the Ni-Fe electrolytic alloy. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (12 (88)), 4–10. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.106864>

29. Danilov, F. I., Sknar, Y. E., Tkach, I. G., Sknar, I. V. (2015). Electrodeposition of nickel-based nanocomposite coatings from cerium(III)-ion-containing methanesulfonate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 51 (4), 294–298. doi: <https://doi.org/10.1134/s1023193515040023>

30. Sknar, I. V., Sknar, Yu. E., Savchuk, O. O., Baskevich, A. S., Kozhura, O., Hrydnieva, T. V. (2020). Electrodeposition of copper from a methanesulphonate electrolyte. *Journal of chemistry and technologies*, 28 (1), 1–9. doi: <https://doi.org/10.15421/082001>

31. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2-3), 179–182. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>

32. Mikhailov, I. F., Baturin, A. A., Mikhailov, A. I., Fomina, L. P. (2016). Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Functional Materials*, 23 (1), 5–14. doi: <https://doi.org/10.15407/fm23.01.005>

33. Баранова, В. И., Бибик, Е. Е., Кожевникова, Н. М., Малов, В. А. (1989). *Расчеты и задачи по коллоидной химии*. М.: Высшая школа, 286.

34. Mahlambi, M. M., Mishra, A. K., Mishra, S. B., Raichur, A. M., Mamba, B. B., Krause, R. W. (2012). Layer-by-layer self-assembled metal-ion- (Ag-, Co-, Ni-, and Pd-) doped TiO₂ nanoparticles: synthesis, characterisation, and visible light degradation of Rhodamine B. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–12. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/302046>