УДК 621.35 DOI https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.2.1.31

Ю. Є. СКНАР
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології
Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
ORCID: 0000-0002-1188-3684

І. В. СКНАР
кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології
Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
ORCID: 0000-0001-8433-1285

Р. С. АМІРУЛЛОЄВ
аспірант кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології
Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
ORCID: 0009-0002-1571-0817

Т. Є. БУТИРІНА
кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології
Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
ORCID: 0000-0002-0619-6783

Д. О. КОЖУРА
студент кафедри технології неорганічних речовин і екології
Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
ORCID: 0009-0008-0486-6342

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНИХ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПЛІВОК CU-TIO$_2$

Електроосадження композиційних покривів на основі міді розглядається як перспективний напрям створення сучасних поліфункціональних матеріалів. Однією з ключових сфер їх використання є системи очищення газових викидів і стічних вод. Органічні забруднювачі, характерні для текстильної, харчової та лакофарбової промисловості, ефективно піддаються фотодеструкції за участю каталізаторів. Найчастіше в ролі фотокаталізаторів застосовують напівпровідникові оксидні матеріали, зокрема діоксид титану. Найбільш перспективною сферою застосування композитів, що містять TiO_2*, є фотокаталітична деструкція забруднюючих речовин. Титан діоксид добре відомий як напівпровідник n-типу з відносно високою швидкістю рекомбінації фотоіндукованих носіїв заряду. Властивості титан діоксиду є функцією кристалічної структури, розміру і морфології наночастинок. Особливості конструкції обладнання для очищення стоків вимагають закріплення частинок* TiO_2 *у жорсткій матриці. Оптимальним рішенням є нанесення композитних плівок методом електроосадження, наприклад,* Cu–TiO_2*. Вирішальну роль у формуванні властивостей композитів і виборі технологічних параметрів процесу відіграє склад розчину. Для одержання композитів* Cu–TiO_2 *в роботі використано метансульфонатний розчин, який характеризується високою розчинністю солей і електрохімічною індиферентністю. З'ясовано, що фотокаталітичні властивості композиційних плівок* Cu–TiO_2*, одержаних із метансульфонатного розчину, залежать від кількості включеного в плівки діоксиду титану. Показано, що зростання вмісту* TiO_2 *в плівках з 0,1 до 1,3 мас.% супроводжується підвищенням ефективності фотодеструкції барвника з 6 до 15,5 %. Запропонований склад розчину демонструє високу ефективність для синтезу композиційних плівок фотокаталізаторів, призначених для очищення стічних вод від органічних забруднень.*

Ключові слова: *метансульфонатний розчин, композиційні покриви, діоксид титану, мідь, фотокаталіз, структура, фотодеструкція, електроосадження.*

YU. E. SKNAR
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Processes, Apparatuses
and General Chemical Technology
Ukrainian State University of Science and Technology,
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
ORCID: 0000-0002-1188-3684

I. V. SKNAR
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Processes, Apparatuses
and General Chemical Technology
Ukrainian State University of Science and Technology,
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
ORCID: 0000-0001-8433-1285

R. S. AMIRULLOEV
Postgraduate Student at the Department of Processes, Apparatuses
and General Chemical Technology
Ukrainian State University of Science and Technology,
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
ORCID: 0009-0002-1571-0817

T. E. BUTYRINA
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Technology
of Inorganic Substances and Ecology
Ukrainian State University of Science and Technology,
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
ORCID: 0000-0002-0619-6783

D. O. KOZHURA
Student at the Department of Technology
of Inorganic Substances and Ecology
Ukrainian State University of Science and Technology,
SEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
ORCID: 0009-0008-0486-6342

SYNTHESIS OF CU-TIO_2 COMPOSITE PHOTOCATALYTIC FILMS

Electrodeposition of composite coatings based on copper is considered a promising direction for the creation of modern multifunctional materials. One of the key areas of their use is the purification systems of gas emissions and wastewater. Organic pollutants, typical for the textile, food and paint industries, are effectively photodestructed with the participation of catalysts. Most often, semiconductor oxide materials, in particular titanium dioxide, are used as photocatalysts. The most promising area of application of composites containing TiO_2 *is the photocatalytic destruction of pollutants. Titanium dioxide is well known as an n-type semiconductor with a relatively high recombination rate of photoinduced charge carriers. The properties of titanium dioxide are a function of the crystal structure, size and morphology of nanoparticles. The design features of wastewater treatment equipment require the fixation of* TiO_2 *particles in a rigid matrix. The optimal solution is the application of composite films by electrodeposition, for example,* Cu–TiO_2. *The composition of the solution plays a decisive role in the formation of the properties of composites and the selection of technological parameters of the process. To obtain* Cu–TiO_2 *composites, a methanesulfonate solution was used in the work, which is characterized by high solubility of salts and electrochemical indifference. It was found that the photocatalytic properties of* Cu–TiO_2 *composite films obtained from a methanesulfonate solution depend on the amount of titanium dioxide included in the films. It was shown that an increase in the* TiO_2 *content in the films from 0.1 to 1.3 wt.% is accompanied by an increase in the efficiency of photodestruction of the dye from 6 to 15.5 %. The proposed solution composition demonstrates high efficiency for the synthesis of composite films of photocatalysts intended for the purification of wastewater from organic pollutants.*

Key words: *methanesulfonate solution, composite coatings, titanium dioxide, copper, photocatalysis, structure, photodestruction, electrodeposition.*

Постановка проблеми

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. 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 методах їх деструкції. Зокрема, це окиснення, яке дозволяє отримати воду з дуже низьким рівнем забруднення. Також, поширеним методом знешкодження органічних забруднювачів є обробка стічних вод ультрафіолетовим випромінюванням, 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, SnO_2, Fe_2O_3 тощо. Титан діоксид характеризується високою фото чутливістю. З огляду на те, що TiO_2 є хімічно та біологічно інертним і має низьку вартість, він розглядається як найбільш перспективний фотокаталізатор. Обробка стічних вод ультрафіолетом за присутності TiO_2 позиціанується в якості однієї з кращих дезінфекційних технологій, оскільки, на відміну від інших дезінфекційних технологій, при цьому не утворюються канцерогенні або мутагенні сполуки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Перспективним напрямком розробки фотокаталізаторів є отримання композиційних покривів з інкорпорованими в металічну матрицю фотокаталітично-активних частинок [1, 2]. Композити Cu–TiO_2 можна наносити на поверхню носія заданої форми, який забезпечує контакт із забруднювачем.

Слід зазначити, що важливим аспектом при отриманні композиційних покривів є вибір розчину осадження. Роботи останніх років в області метансульфонатних технологій показують гарні результати застосування нового типу розчину на основі метансульфонової кислоти [3–6].

Отже, актуальними є визначення впливу складу метансульфонатного розчину та умов електролізу на склад, структуру, фотокаталітичні, та фізико-хімічні властивості покривів композитом Cu-TiO_2.

Найбільш перспективною сферою застосування композитів, що містять TiO_2, є фотокаталітична деструкція забруднюючих речовин [7, 8]. Титан діоксид добре відомий як напівпровідник n-типу з відносно високою швидкістю рекомбінації фотоіндукованих носіїв заряду [9]. Наприклад, такі фотокаталізатори покращують деградацію метиленового синього під дією ультрафіолетового опромінення (УФ).

Властивості титан діоксиду є функцією кристалічної структури, розміру і морфології наночастинок, отже, сильно залежать від методів синтезу [10]. Титан діоксид існує в трьох основних модифікаціях: анатаз, брукіт та рутил. Рутил є стабільною фазою в якості сипучого матеріалу. Однак, способи отримання фази титан діоксиду в розчині сприяють утворенню структури анатазу [11]. В роботах [12–15] показано, що при дуже малих розмірах частинок поверхнева енергія анатазу нижче, ніж рутилу і брукіту.

Для частинок однакового розміру 11 нм термодинамічно стабільним являється анатаз, брукіт стабільний при розмірі частинок від 11 до 35 нм, рутил – більше 35 нм [14].

Титан діоксид широко використовується в якості фотокаталізатору при очищенні стічних вод, які містять синтетичні та органічні барвники текстильної, косметичної, харчової та інших промисловостей [16]. Фотокаталізатори, переважно, складаються з кристалів анатазу [10]. Застосування фотокаталізаторів дає можливість не тільки знебарвлювати барвники, а й провести їх деструкцію [17]. Якщо об'єктом фотоокиснення є органічні сполуки, кінцевими продуктами є, в основному, CO_2, вода та малі полярні молекули.

Схема процесів, що перебігають при фотокаталізі на поверхні TiO_2 представлено на рис. 1 [18]. Ультрафіолетове (УФ) опромінення індукує утворення електронно-діркових пар. Носії заряду реагують з хімічними речовинами,

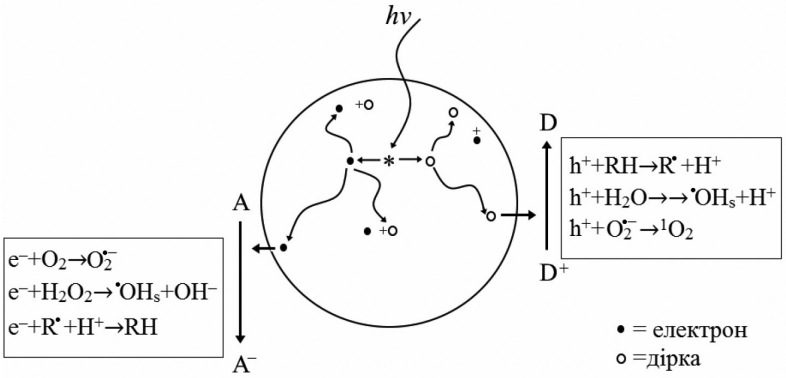


Рис. 1. Процеси, що відбуваються на поверхні TiO_2 у водному середовищі при ультрафіолетовому опроміненні

наприклад, такими як молекули води з утворенням гідроксильних радикалів (OH^-) і пероксидних аніон-радикалів ($O_2^{\bullet-}$), які беруть участь в розкладанні органічних молекул на поверхні TiO_2 [19, 20].

В [7] описується процес фотодеградації барвника родаміну В (RhB). При УФ опроміненні частинки титан діоксиду поглинають фотон, який переводить електрон з валентної зони в зону провідності, при цьому виникає електронна вакансія або (h+) в валентній зоні. Дірки мігрують до поверхні титану, де вони реагують з гідроксильними групами або водою в гратці титан діоксиду з утворенням гідроксильних радикалів:

$$m\text{-}TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (1)$$

$$h^+ + m\text{-}TiO_2 \rightarrow m\text{-}TiO_2 + {}^{\bullet}OH \quad (2)$$

$${}^{\bullet}OH + RhB \rightarrow \text{продукти} \quad (3)$$

Гідроксильні радикали реагують з родаміном В, утворюючи проміжні продукти, карбон діоксид, воду та неорганічні іони. В [21] для оцінки фотокаталітичної активності покривів був використаний водний розчин метилового оранжевого.

На сьогодні поширеними способами отримання функціональних покривів є хімічний та електрохімічний способи. Серед переваг хімічного нанесення покривів можна зазначити рівномірність їх осадження по всій поверхні, що є вагомою перевагою. Покриви, осаджені даним методом характеризуються низькою пористістю і володіють високою захисною здатністю. Однак, розчини для хімічного нанесення покривів мають високу вартість та короткий термін зберігання, а процес потребує використання високих температур.

Процеси електрохімічного осадження металів з розчинів, як правило, протікають зі значно більш високими швидкостями, ніж процеси хімічного осадження, що є їх перевагою. Крім того, електрохімічне осадження покривів являє собою легко керований і технічно надійний метод для отримання матеріалу з бажаними властивостями [22]. Проте, їх застосування обмежене при осадженні на вироби складної геометричної форми через малу розсіювальну здатність.

Створення композиційних електрохімічних покривів (КЕП) є одним з найважливіших напрямків сучасної гальванотехніки. Композити складаються з металевої матриці та частинок дисперсної фази різних розмірів (нанорозмірні – до 100 нм, частинки мікронного розміру – більше 100 нм).

Для одержання КЕП використовують такі матеріали дисперсної фази: оксиди (TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, CeO_2, ZrO_2, SnO_2, Cr_2O_3 і La_2O_3) [23)], карбіди (WC, TiC і SiC) [24,25]), нітриди (Si_3N_4 і BN), вуглецево [26, 27] та алмазовмісні матеріали. Фізико-хімічні властивості композитів відрізняються від властивостей покривів із індивідуального металу [28]. Наявність дисперсних частинок в покривах призводить до покращення фізико-хімічних та захисних властивостей (підвищується твердість, зносостійкість, корозійна стійкість) та появи зовсім нових властивостей (антифрикційних, магнітних, каталітичних).

Властивості одержаних КЕП залежать від параметрів електролізу (густина струму, температура, pH, наявність перемішування), складу електроліту (концентрації, наявність поверхнево-активних речовин і добавок), характеристики дисперсних частинок в розчині (тип, форма, розміри та концентрація) та їх розподілу всередині композиту [29]. За останній час було розроблено ряд нових рішень, перш за все в області властивостей покривів, що дозволяють значно розширити діапазон застосування покривів, що містять наночастинки.

Формулювання мети дослідження

Метою дослідження є встановлення закономірностей формування покривів композитом Cu–TiO_2, визначення впливу концентрації титан діоксиду на фотокаталітичні властивості покривів Cu–TiO_2.

Для досягнення мети було сформульовано наступні задачі:

– дослідити вплив складу розчину та режимів електролізу на вміст титан діоксиду в композиційних покривах Cu-TiO_2, одержаних із метансульфонатних розчинів;

– дослідити вплив умов електролізу на фотокаталітичні властивості композиційних покривів Cu–TiO_2, одержаних із метансульфонатних розчинів.

Викладення основного матеріалу дослідження

Електроосадження гальванопокривів Cu–TiO_2 проводили із метансульфонатного розчину суспензійного типу на мідну фольгу розміром 3 × 2 см^2 при температурі 293К. Для одержання покривів Cu–TiO_2 використовували порошок титан діоксиду P 25 (Degussa), що представляє собою суміш анатазу і рутилу (80:20) із середнім діаметром частинок 30 нм.

Електроосадження композиту Cu-TiO_2 проводили в усталених гідродинамічних умовах. Процес супроводжувався перемішуванням розчину з використанням магнітної мішалки (рис. 2). Підготовка мідної фольги перед нанесенням композитного покриву полягала в знежиренні поверхні зразка содою, промивці дистильованою водою, активуванні протягом однієї хвилини в кислотному розчині, промивці дистильованою водою та сушінні.

Вміст іонів купруму(II) в метансульфонатному розчині визначали за допомогою об’ємного трилонометричного методу. Основою методу є комплексонометричне титрування досліджуваного розчину 0,1 н розчином Трилону Б за присутності аміачного буферу та індикатору мурексиду.

Таблиця 1

Склад розчинів для електроосадження композиційних покривів Cu-TiO_2

Компоненти розчину	Концентрація компонентів розчину, моль/л
$Cu(CH_3SO_3)_2$	0,6
CH_3SO_3H	0,6
TiO_2, г/л	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0

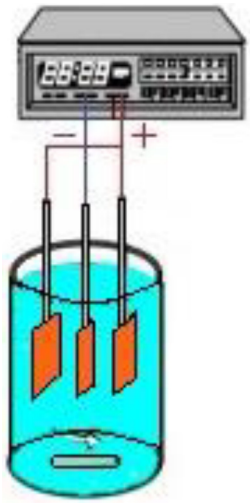


Рис. 2. Схема установки для електроосадження композиту Cu-TiO_2

Вміст титан діоксиду в композиційному покриві Cu-TiO_2 розраховували по різниці мас композиту та міді. Масу міді розраховували за аналітичною концентрацією іонів купруму(II) в кислотному розчині після розчинення в ньому композиційного покриву.

Мікрофотографії покривів Cu-TiO_2 одержували за допомогою багатофункціонального цифрового мікроскопу Supereyes B008 (рис. 3).

Рис. 3. Зображення мікроскопу Supereyes B008

Портативний цифровий USB мікроскоп Supereyes B008, являє собою компактний електронно-оптичний пристрій у формі олівця. Він володіє наступними технічними характеристиками – сенсором 5 Мп і максимальним збільшенням ×500.

Структуру гальванопокривів вивчали методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованому CuKα-випромінюванні.

Фотокаталітичну активність Cu-TiO_2 оцінювали за результатами досліджень кінетики фотодеструкції метилового оранжевого під дією ультрафіолетового випромінювання. Композиційні покриви поміщали в розчин метилового оранжевого і піддавали опроміненню ультрафіолетом. В якості джерела випромінювання використовували лампу EXO TERRA Repti Glo10. Діапазон опромінення лампи становив 280–315 нм. Вихідна концентрація метилового оранжевого – 6 мкмоль/л.

Зміну концентрації барвника визначали за зміною оптичної густини розчину фотоколориметричним методом з використанням КФК-2-УХЛ 4.2 та світлофільтру, що відповідає довжині хвилі 490 нм.

Залежність оптичної густини розчину метилового оранжевого від концентрації в досліджуваному діапазоні концентрацій барвника носить лінійний характер. Тобто концентрація барвника прямо пропорційна значенням оптичної густини відповідно до рівняння Бугера-Ламберта-Бера.

Електроосадження композитів Cu-TiO_2 проводили із розчину, що містив 0,5М $Cu(CH_3SO_3)_2$ та 0,5М CH_3SO_3H із додаванням порошку титан діоксиду. Електроліз проводили при перемішування. Перемішування досліджуваних суспензійних розчинів забезпечувало рівномірний розподіл дисперсної фази у всьому об'ємі без утворення осаду на дні стакану.

Дослідження впливу параметрів електролізу на склад покривів Cu–TiO_2 показало, що збільшення концентрації титан діоксиду в розчині призводить до підвищення вмісту дисперсної фази в осадах (рис. 4).

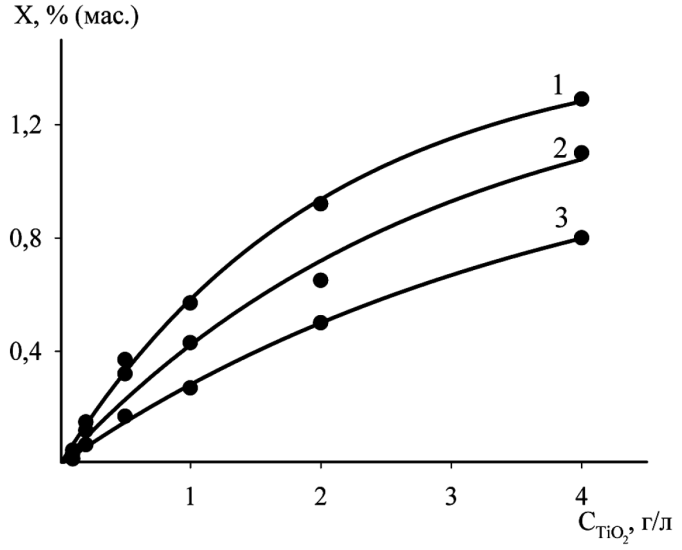


Рис. 4. Залежність вмісту титан діоксиду в композитах Cu–TiO_2 в залежності від концентрації дисперсної фази в розчині і густини струму електроосадження, А/дм^2: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 7

Залежність кількості титан діоксиду в композитах від концентрації частинок в розчині нелінійна. Суттєве зростання вмісту дисперсної фази в осадах спостерігається при початковому додаванні до розчину міднення порошку титан діоксиду. При подальшому зростанні концентрації дисперсної фази в суспензії підвищення вмісту TiO_2 в композитах відбувається більш повільно.

Збільшення густини струму осадження композитів призводить до деякого зниження вмісту TiO_2 в осадах.

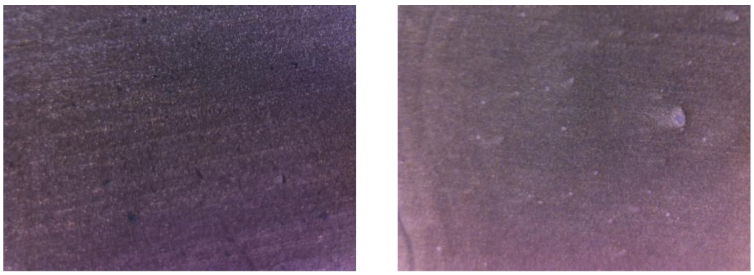
Дослідження морфології поверхні мідних композиційних покривів, електроосадених із суспензійних метансульфонатних розчинів показало, що збільшення концентрації дисперсної фази в розчині приводить до підвищення ступеня неоднорідності поверхні (рис. 5). Поверхня композитів є нерівною і більш шорсткою.

При підвищенні концентрації титан діоксиду в розчині проявляються включення дисперсної фази, і при концентрації TiO_2 рівній 4 г/л спостерігаються чітко виражені ділянки з включеннями агломератів цих частинок.

Збільшення густини струму електроосадження композитів приводить до формування більш рівномірних осадів без видимих вкраплень агломератів значного розміру (рис. 6).

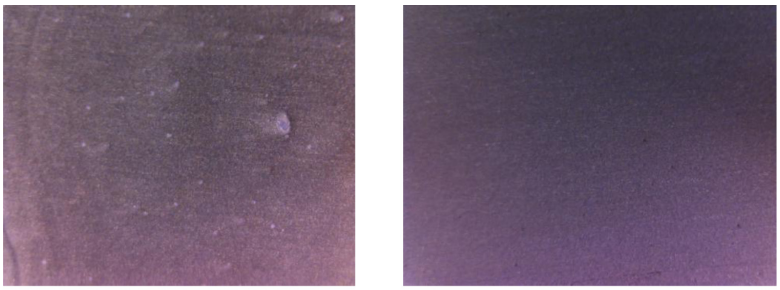
Можливо, швидке оновлення металевої поверхні із зарощенням дрібних частинок дисперсної фази, яке має місце при високих густинах струму, не дозволяє утворюватись на поверхні скупченням агломератів, і зарощення їх в металеву матрицю не відбувається.

Дослідження структури композитів Cu-TiO_2 за допомогою рентгенофазового аналізу встановило, що збільшенню концентрації титан діоксиду в розчині відповідає зменшення розмірів кристалітів мідної матриці. Як було встановлено (рис. 4), збільшення концентрації титан діоксиду в розчині призводить до збільшення вмісту неметалічної фази в композиті. Отже, спостережуваний ефект подрібнення кристалітів обумовлений збільшенням



а б

Рис. 5. Мікрофотографії поверхні мідних композитів, одержаних при густині струму 2 А/дм^2 із метансульфонатного розчину, що містить титан діоксид, концентрацію, г/л: *а* – 1; *б* – 4. Збільшення зображення ×500



а б

Рис. 6. Мікрофотографії поверхні мідних композитів, одержаних із метансульфонатного розчину, що містить титан діоксид, концентрацію 4 г/л, при густині струму, А/дм^2: а – 2; б – 7. Збільшення зображення ×500

сторонньої фази в покриві. Ймовірно, при електрокристалізації міді, в умовах адсорбції на поверхні електроду дисперсної фази, відбувається інгібування росту кристалітів, що призводить до зменшення їх розмірів. Слід відмітити, що в зазначених умовах відбувається збільшення густини дислокацій в покривах. Збільшення концентрації титан діоксиду в розчині, яке відповідальне за збільшення дисперсної фази в композиті, провокує збільшення густини дислокацій в кристалічній структурі мідної матриці. Вочевидь, при формуванні покривів за присутності сторонньої фази на границях кристалітів утруднюється вихід дислокацій кристалітів на зовню, і їх густина збільшується.

Фотокаталітичну активність композитів Cu–TiO_2 можна оцінити по зміні оптичної густини розчину барвника метилового оранжевого при опроміненні його ультрафіолетом за присутності покриву Cu–TiO_2 (рис. 7). В результаті опромінення відбувається фотодеструкція барвника, і його концентрація в розчині зменшується. Відповідно, спостерігається зменшення оптичної густини розчину.

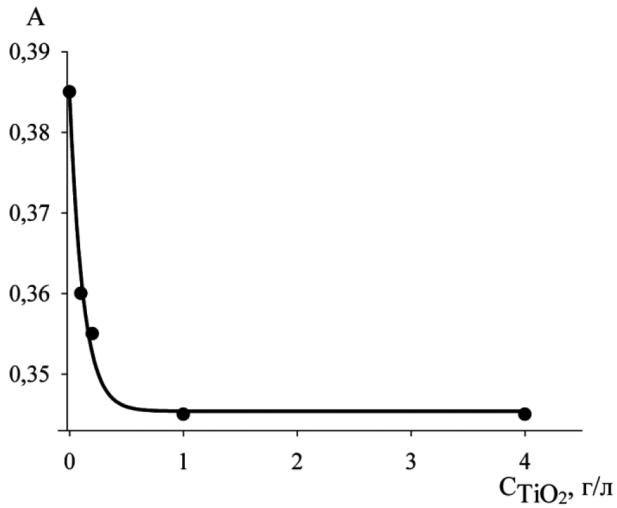


Рис. 7. Залежність ступеню фотодеструкції метилового оранжевого від концентрації титан діоксиду

Зазначимо, що процес фотодеструкції метилового оранжевого (МО) можна представити наступними рівняннями, які протікають на поверхні фотокаталізатору:

$$2Cu–TiO_2 + h\nu \rightarrow Cu–TiO_2(e^-) + Cu–TiO_2(h^+) \quad (5)$$

$$Cu–TiO_2(h^+) + H_2O_{адс} \rightarrow Cu–TiO_2 + {}^{\bullet}OH_{адс} + H^+ \quad (6)$$

$$МО + {}^{\bullet}OH_{адс} \rightarrow \text{продукти фотодеструкції} \quad (7)$$

Під дією ультрафіолетового опромінювання електрони на поверхні $Cu–TiO_2$ переходять з валентної зони в зону провідності, що призводить до утворення електронно-діркової пари. Дірка, мігрує на поверхню титан диоксиду і розкладає адсорбовану воду з утворенням гідроксильного радикалу. Останній, в силу високої реакційної здатності, взаємодіє з адсорбованим на поверхні композиту барвником.

Осади з великим вмістом фотокаталітично активного титан діоксиду забезпечують більш повну деструкцію метилового оранжевого в порівнянні з покривами з невеликим вмістом дисперсної фази.

При формуванні плівок композитів $Cu–TiO_2$ з використанням сульфатних розчинів виникає проблема коагуляції дисперсної фази, що ускладнює одержання покривів із високим вмістом TiO_2 при низькій його концентрації в електроліті. Спроба підвищити вміст діоксиду титану призводить до осідання частинок, що, у свою чергу, вимагає посиленого перемішування розчину. Передбачається, що ці технологічні труднощі можна значною мірою усунути шляхом застосування метансульфонатного розчину, який завдяки менш вираженій коагулюючій здатності аніонів демонструє кращу стабільність дисперсної системи порівняно із сульфатними аналогами. У зв'язку з цим актуальним є вивчення седиментаційних процесів у метансульфонатних розчинах та процесів електроосадження і властивостей композиційних плівок на основі міді.

Висновки

Встановлено залежності вмісту дисперсної фази в композитах $Cu–TiO_2$ від концентрації титан діоксиду в розчині 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/дм^2. При підвищенні густини струму до 7 А/дм^2 відповідне значення становить 0,8 мас.%.

За допомогою мікрофотографій встановлено, що морфологія поверхні композитів є шорсткою. Збільшення вмісту дисперсної фази в осадах збільшує шорсткість покривів.

Рентгенофазові дослідження структури композитів $Cu–TiO_2$ показали, що інкорпорація дисперсної фази в мідну матрицю призводить до подрібнення кристалітів та збільшення в них густини дислокацій. Це пов'язано зі зміною режиму електрокристалізації міді, в умовах адсорбції на поверхні електроду дисперсної фази. Остання інгібує зростання кристалітів та загальмовує вихід дислокацій.

Встановлена фотокаталітична активність композитів $Cu–TiO_2$, осаджених із метансульфонатного розчину. Показано, що збільшення вмісту титан діоксиду в розчині призводить до збільшення вмісту дисперсної фази в покривах $Cu–TiO_2$ і зростання їх фотокаталітичної активності.

Список використаної літератури

1. Aruna S. T., Muniprakash M., Grips V. W. Effect of titania particles preparation on the properties of $Ni–TiO_2$ electrodeposited composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 43(8). 2013. P. 805–815.

2. Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M. The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of $Ni–TiO_2$ nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 262. 2015. P. 173–183.

3. Walsh F. C., Low C. T. J., Bello J. O. Influence of surfactants on electrodeposition of a Ni-nanoparticulate SiC composite coating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. Vol. 93(13). 2015. P. 147–156.

4. Яворська Н. М., Підгайчук С. Я., Дробот О. С. Оцінка зносостійкості композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю з нановключеннями нітридів. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. Т.5. 2015. С. 33–37.

5. Aliofkhazraei M., Ahangarani S., Rouhaghdam A. S. Effect of the duty cycle of pulsed current on nanocomposite layers formed by pulsed electrodeposition. *Rare metals*. Vol. 29(2). 2010. P. 209–213.

6. Wang L., Li Y., Yin X., Wang Y., Lu L., Song A., Shao G. Comparison of three nickel-based carbon composite catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 42(36). 2017. P. 22655–22662.

7. Mahlambi M. M., Mishra A. K., Mishra S. B., Raichur A. M., Mamba B. B., Krause R. W. Layer-by-layer self-assembled metal-ion-(Ag-, Co-, Ni-, and Pd-) doped TiO_2 nanoparticles: synthesis, characterisation, and visible light degradation of Rhodamine B. *Journal of Nanomaterials*. Vol. 2012. 2012. P. 1–12.

8. Fan L., Long J., Gu Q., Huang H., Lin H., Wang X. Single-site nickel-grafted anatase TiO_2 for hydrogen production: toward understanding the nature of visible-light photocatalysis. *Journal of Catalysis*. Vol. 320. 2014. P. 147–159.

9. Liu Q., Ding D., Ning C., Wang X. Cobalt-phosphate/Ni-doped TiO_2 nanotubes composite photoanodes for solar water oxidation. *Materials Science and Engineering: B*. Vol. 202. 2015. P. 54–60.

10. Gupta S., Tripathi M. A review on the synthesis of TiO_2 nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*. Vol. 10. 2012. P. 279–294.

11. Oskam G., Nellore A., Penn R. L., Searson P. C. The growth kinetics of TiO_2 nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 107. 2003. P. 1734–1738.

12. Banfield, J. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry.* Vol. 8. 1998. P. 2073–2076.

13. Zhang H., Banfield J. F. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *American Mineralogist*. Vol. 84. 1999. P. 528–535.

14. Ranade M. R., Navrotsky A., Zhang H. Z., Banfield J. F., Elder S. H., Zaban A., Whitfield H. J. Energetics of nanocrystalline TiO_2. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 99. 2002. P. 6476–6481.

15. Zhang H., Banfield J. F. Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO_2 nanoparticles. *Chemistry of materials*. Vol. 17. 2005. P. 3421–3425.

16. Gupta V. K., Jain R., Nayak A., Agarwal S., Shrivastava M. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 31. 2011. P. 1062–1067.

17. Davis R. J., Gainer J. L., O'Neal G., Wu I. W. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environment Research*. Vol. 66. 1994. P. 50–53.

18. Ochiai T., Fujishima A. Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*. Vol. 13. 2012. P. 247–262.

19. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*. Vol. 44. 2005. P. 8269–8285.

20. Nakata K., Ochiai T., Murakami T., Fujishima A. Photoenergy conversion with TiO_2 photocatalysis: new materials and recent applications. *Electrochimica Acta*. Vol. 84. 2012. P. 103–111.

21. Spanou S., Kontos A. I., Siokou A., Kontos A. G., Vaenas N., Falaras P., Pavlatou E. A. Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO_2 metal matrix composites. *Electrochimica Acta*. Vol. 105. 2013. P. 324–332.

22. Walsh F. C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the IMF*. Vol. 92. 2014. P. 83–98.

23. Zeng Y. B., Qu N. S., Hu X. Y. Preparation and Characterization of Electrodeposited $NiCeO_2$ Nanocomposite Coatings with High Current Density. *International journal of electrochemical science*. Vol. 9. 2014. P. 8145–54.

24. Zhang Z., Jiang C., Wu X., Ma N. Effect of particle concentration on property of electrodeposited Ni-ZrC nanocomposites. *Materials Research Innovations*. Vol. 18. 2014. P. 146–151.

25. Garcia I., Fransaer J., Celis J. P. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 148. 2001. P. 171–178.

26. Ebrahimi F., Ahmed Z. The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 33. 2003. P. 733–739.

27. Li Y., Wu K., Zhitomirsky I. Electrodeposition of composite zinc oxide–chitosan films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 356(1–3). 2010. P. 63–70.

28. Schrand A. M., Flens S. A. C., Shenderov O. A. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. Vol. 34(1). 2009. P. 18–74.

29. Bercot, P., Pena-Munoz E., Pagetti J. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 157(2). 2002. P. 282–289.

References

1. Aruna S. T., Muniprakash M., Grips V. W. (2013) Effect of titania particles preparation on the properties of Ni–TiO_2 electrodeposited composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 43(8), pp. 805–815.

2. Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M. (2015) The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni–TiO_2 nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 262, pp.173–183.

3. Walsh F. C., Low C. T. J., Bello J. O. (2015) Influence of surfactants on electrodeposition of a Ni-nanoparticulate SiC composite coating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol. 93(13), pp.147–156.

4. Yavorska N. M., Pidhaichuk S. Ya., Drobot O. S. (2015) Otsinka znosostiikosti kompozytsiinykh elektrokhimichnykh pokryttiv na osnovi nikeliu z nanovkliuchenniamy nitrydiv. [Evaluation of wear resistance of nickel-based composite electrochemical coatings with nitride nanoinclusions]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*, no. 5, pp. 33–37.

5. Aliofkhazraei M., Ahangarani S., Rouhaghdam A. S. (2010) Effect of the duty cycle of pulsed current on nanocomposite layers formed by pulsed electrodeposition. *Rare metals*, Vol. 29(2), pp. 209–213.

6. Wang L., Li Y., Yin X., Wang Y., Lu L., Song A., Shao G. (2017) Comparison of three nickel-based carbon composite catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42(36), pp. 22655–22662.

7. 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 TiO_2 nanoparticles: synthesis, characterisation, and visible light degradation of Rhodamine B. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, pp. 1–12.

8. Fan L., Long J., Gu Q., Huang H., Lin H., Wang X. (2014) Single-site nickel-grafted anatase TiO_2 for hydrogen production: toward understanding the nature of visible-light photocatalysis. *Journal of Catalysis*, Vol. 320, pp. 147–159.

9. Liu Q., Ding D., Ning C., Wang X. (2015) Cobalt-phosphate/Ni-doped TiO_2 nanotubes composite photoanodes for solar water oxidation. *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 202, pp. 54–60.

10. Gupta S., Tripathi M. (2012) A review on the synthesis of TiO_2 nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, Vol. 10, pp. 279–294.

11. Oskam G., Nellore A., Penn R. L., Searson P. C. (2003) The growth kinetics of TiO_2 nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 1734–1738.

12. Banfield, J. (1998) Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, pp. 2073–2076.

13. Zhang H., Banfield J. F. (1999) New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *American Mineralogist*, Vol. 84, pp. 528–535.

14. Ranade M. R., Navrotsky A., Zhang H. Z., Banfield J. F., Elder S. H., Zaban A., Whitfield H. J. (2002) Energetics of nanocrystalline TiO_2. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 99, pp. 6476–6481.

15. Zhang H., Banfield J. F. (2005) Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO_2 nanoparticles. *Chemistry of materials*, Vol. 17, pp. 3421–3425.

16. 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*, Vol. 31, pp. 1062–1067.

17. Davis R. J., Gainer J. L., O'Neal G., Wu I. W. (1994) Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environment Research*, Vol. 66, pp. 50–53.

18. Ochiai T., Fujishima A. (2012) Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, Vol. 13, pp. 247–262.

19. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005) TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, Vol. 44, pp. 8269–8285.

20. Nakata K., Ochiai T., Murakami T., Fujishima A. (2012) Photoenergy conversion with TiO_2 photocatalysis: new materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, Vol. 84, pp. 103–111.

21. Spanou S., Kontos A. I., Siokou A., Kontos A. G., Vaenas N., Falaras P., Pavlatou E. A. (2013) Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO_2 metal matrix composites. *Electrochimica Acta*, Vol. 105, pp. 324–332.

22. Walsh F. C., Ponce de Leon C. (2014) A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the IMF*, Vol. 92, pp. 83–98.

23. Zeng Y. B., Qu N. S., Hu X. Y. (2014) Preparation and Characterization of Electrodeposited $NiCeO_2$ Nanocomposite Coatings with High Current Density. *International journal of electrochemical science*, Vol. 9, pp. 8145–8154.

24. Zhang Z., Jiang C., Wu X., Ma N. (2014) Effect of particle concentration on property of electrodeposited Ni–ZrC nanocomposites. *Materials Research Innovations*, Vol. 18, pp. 146–151.

25. Garcia I., Fransaer J., Celis J. P. (2001) Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 148, pp. 171–178.

26. Ebrahimi F., Ahmed Z. (2003) The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 33, pp. 733–739.

27. Li, Y., Wu, K., & Zhitomirsky, I. (2010). Electrodeposition of composite zinc oxide–chitosan films. Colloids and Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 356(1–3), pp. 63–70.

28. Schrand A. M., Flens S. A. C., Shenderov O. A. (2009) Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 34(1), pp. 18–74.

29. Bercot, P., Pena-Munoz E., Pagetti J. (2002) Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 157(2), pp. 282–289.