

ХИМИЯ

УДК 621.793.3:541.138.3

И.Р. Субакова, К.А. Остапенко, Н.А. Медведева, И.В. Петухов

ПОЛУЧЕНИЕ Ni-P-TiO₂ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Композиционные Ni-P-TiO₂ покрытия получены методом химического осаждения с добавлением в раствор химического никелирования золь TiO₂. Полученные покрытия характеризуются равномерным распределением частиц TiO₂ в Ni-P матрице, повышенной микротвердостью в сравнении с исходными Ni-P покрытиями. При этом добавки поверхностно активных веществ несколько снижают шероховатость Ni-P-TiO₂ покрытий, тем самым, повышая их износостойкость, снижают внутренние напряжения в исходных Ni-P покрытиях, препятствуя образованию микротрещин. Добавка додецилсульфата натрия в раствор химического никелирования повышает каталитическую активность композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий в реакции катодного выделения водорода как в кислой, так и в щелочной средах.

Ключевые слова: композиционные Ni-P-TiO₂ покрытия; химическое осаждение; микротвердость; шероховатость; катодная реакция выделения водорода; влияние ПАВ.

Введение

Для увеличения каталитической активности Ni-P покрытий в реакции выделения водорода (РВВ) предложено использовать частицы TiO₂ [1. С. 1694]. Известно, что диоксид титана является катализатором фотолитического разложения воды [2. С. 6896], катализатором окисления и электроокисления органических соединений, в том числе на Ni-P электроде с добавками частиц TiO₂ [3. С. 17]. Причем каталитическая активность в реакциях окисления увеличивается с ростом содержания частиц TiO₂ в покрытиях. Свойства покрытий в значительной степени зависят от размеров частиц TiO₂ и равномерности их распределения в Ni-P матрице. Для равномерного распределения частиц в покрытии предложено в раствор химического никелирования вводить золь TiO₂ [4]. Включаемые частицы имели размеры ~15 нм и не образовывали агрегатов из частиц, в отличие от традиционного способа введения частиц TiO₂ в раствор химического никелирования. В последнем случае образовывались конгломераты размером до 500 нм. Сообщалось об увеличении микротвердости покрытий с 5,9 (Ni-P покрытия) до 10 ГПа [4].

Методика эксперимента

Осаждение Ni-P покрытий проводили из раствора следующего состава, г/л: NiCl₂·6H₂O – 25; NaH₂PO₄·H₂O – 20; CH₃COONa·3H₂O – 15, NH₂CH₂COOH – 20. Он характеризуется как стабильный раствор химического никелирования с длительным сроком эксплуатации [5]. Данный раствор дополнительно стабилизировали тиомочевинной (ТМ) – 1 мг/л. Для установления рабочего значения pH ~5,8 использовали 25%-ный раствор аммиака. Покрытия осаждали на образцы из никелевой фольги НО (99,96%) толщиной 80 мкм. Продолжительность осаждения покрытий составляла 2 ч, содержание фосфора – ~5,8–6,5 мас. %. Для получения композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий применялся золь TiO₂ созданный по методике [6. С. 2701]. Для его приготовления использовались изопропоксид титана,

диэтанолламин (ДЭА) и этанол в соотношении 3:1:20 по объему. Полученный золь TiO₂ добавляли по каплям в раствор никелирования при интенсивном перемешивании в пересчете на содержание частиц TiO₂ в растворе 0,5 г/л. С целью изучения влияния ПАВ на размер и заряд частиц TiO₂, образующихся в ходе гидролиза золь в раствор никелирования добавляли следующие ПАВ: додецилсульфат натрия (SDS), додецилбензолсульфонат натрия (SDBS), гидроксипропилметилцеллюлозу (HPMC). Их содержание в растворе никелирования составляло 0,025, 0,050 и 0,030 г/л соответственно.

Структуру поверхности покрытий, их состав исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» с приставкой для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа.

Для изучения влияния температуры термообработки на микротвердость Ni-P и композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий проводили отжиг в лабораторной электропечи SNOL 12/1300 (Литва) в течение 1 ч при 350, 400 и 450°C. Микротвердость покрытий определяли по методу Виккерса с использованием нагрузки – 100 г при помощи цифрового автоматического микротвердомера DM-8 Affri.

Исследование топографии и микрошероховатости покрытий осуществляли на интерференционном микроскопе – бесконтактном профилометре «New View-7300» фирмы Zygo, который позволяет получать цифровые фотографии поверхности с разрешением по вертикали 0,1 нм. Данным методом определяли шероховатость поверхности покрытий (R_a) и среднее квадратичное отклонение от центральной линии (rms).

Измерение дзета-потенциалов (ζ) частиц TiO₂ в растворе химического никелирования проводили с помощью анализатора Beckman Coulter DelsaNano C с проточной ячейкой, в котором измерение основано на методе электрофоретического светорассеяния.

Электрохимические исследования с целью изучения катодного поведения Ni-P-TiO₂ композиционных покрытий в РВВ проводились в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в 0,5 М H₂SO₄ и 1 н КОН с использованием потенциостата Р-30I (ООО «Элинс»). Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомога-

тельный электрод – платиновый. Катодные кривые получали потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. После установления стационарного потенциала (потенциала свободной коррозии) образцы катодно поляризовали в течение 5 мин током не менее 260 А/м^2 , после чего задавалась развертка потенциала со смещением его в анодную область. Все электрохимические исследования проводили при температуре 295 К в атмосфере аргона, для чего через раствор перед измерениями предварительно пропускали данный газ в течение 1 ч. Все потенциалы были пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

Поляризационное сопротивление (ПС) находили по линейной части поляризационной кривой, регистрируемой в интервале $\pm 0,020$ В от потенциала свободной коррозии (E_{cm}). Скорость развертки потенциала при этом составляла $-1 \cdot 10^{-4}$ В/с.

Обсуждение результатов

Ранее нами были получены Ni-P-TiO₂ покрытия методом химического осаждения с использованием порошка TiO₂ производства компании Evonic-Degussa с размерами частиц 200–300 нм (75% анатаза и 25% рутила) [7. С. 53].

Исследования показали, что повышение содержания диспергированных частиц TiO₂ в растворе химического никелирования с 0,5 до 1 г/л приводит к увеличению их содержания в Ni-P-TiO₂ покрытиях с 1,3 до 3,5 мас. %. При этом включение частиц TiO₂ в Ni-P-матрицу приводит к повышению микротвердости покрытий с $5,4 \pm 0,2$ до $6,0 \pm 0,4$ ГПа, вызывает ускорение РВВ на Ni-P-TiO₂ покрытиях в кислой среде.

Композиционные Ni-P-TiO₂ покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость в 0,5 М растворе H₂SO₄ по сравнению с Ni-P покрытиями, поскольку в присутствии дисперсных частиц затрудняются растрескивание и ускоренное коррозионное разрушение Ni-P (рис. 1). Включение частиц TiO₂ (концентрация TiO₂ в растворе химического никелирования – 2 г/л) влияет на скорость коррозии покрытий (рис. 2). Если первоначально скорость коррозии Ni-P-TiO₂ покрытий выше, скорости коррозии Ni-P покрытий (через 1 ч испытаний), то после выдержки в течение 24 ч и более наблюдается обратное соотношение скоростей коррозии. Вероятно, это связано с тем, что при длительной выдержке в коррозионной среде на покрытии формируется поверхностный слой, а также присутствие частиц TiO₂ препятствует их растрескиванию и ускоренному разрушению.

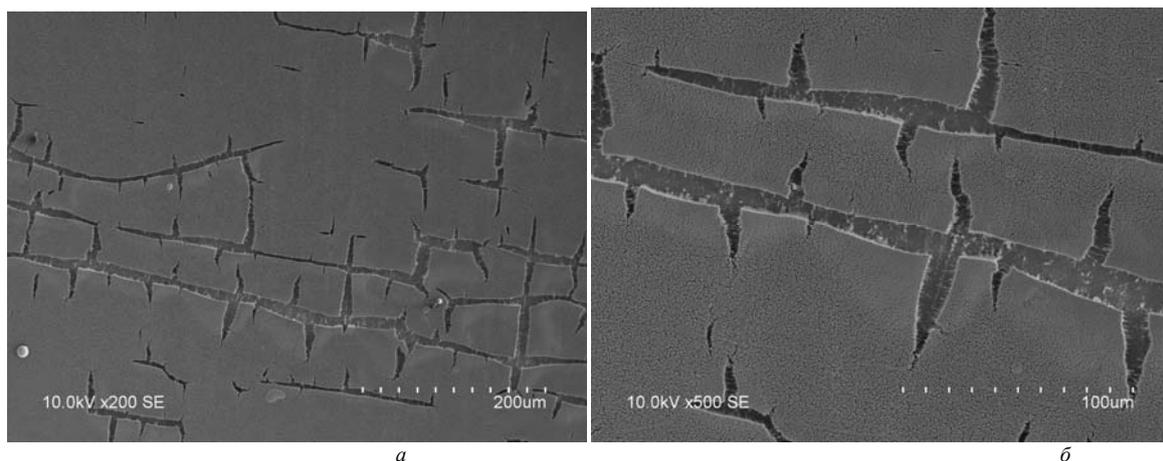


Рис. 1. Микрофотография поверхности Ni-P покрытий после выдержки в 0,5 М растворе H₂SO₄ в течение 20 ч: а – $\times 200$; б – $\times 500$

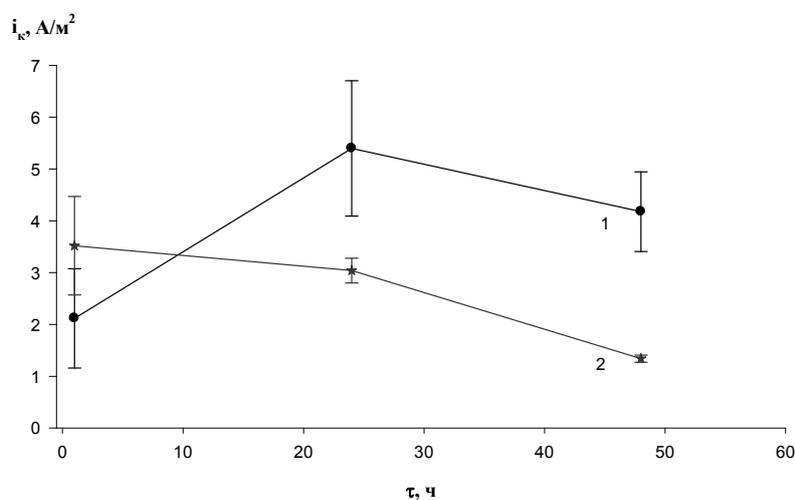


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии Ni-P (1) и Ni-P-TiO₂ (2) покрытий от продолжительности испытаний в 0,5 М растворе H₂SO₄, рассчитанной методом поляризационного сопротивления

Поляризационные кривые (рис. 3) указывают на ускорение катодной реакции в случае Ni-P-TiO₂ покрытий по сравнению Ni-P покрытиями, также в случае композиционных покрытий увеличивается анодная плотность тока при сопоставимых потенциалах. Ускорение анодного процесса отчасти обусловлено смещением стационарного потенциала

Ni-P-TiO₂ покрытий в катодную область. В целом, результаты поляризационных измерений указывают на более высокую первоначальную скорость коррозии Ni-P-TiO₂ покрытий. Это согласуется с результатами, полученными методом поляризационного сопротивления после одночасовой выдержки образца.

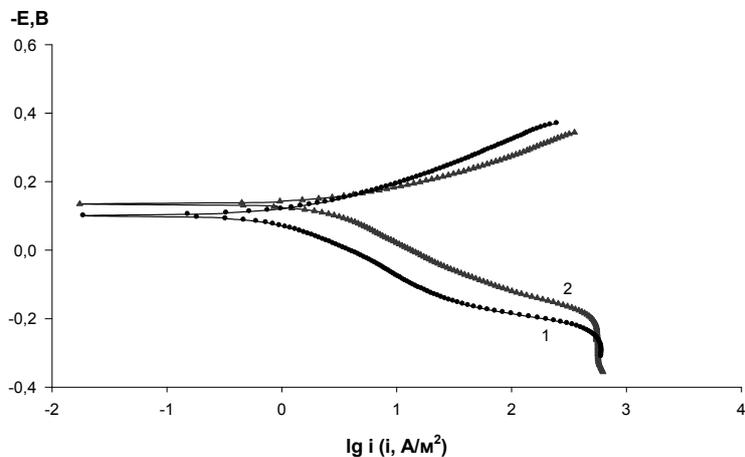


Рис. 3. Поляризационные кривые Ni-P (1) и Ni-P-TiO₂ (2) покрытий в 0,5 М растворе H₂SO₄

Нами была отработана методика получения Ni-P-TiO₂ композиционных покрытий с использованием в качестве источника TiO₂ золя, стабилизированного в растворе никелирования различными ПАВ.

Кроме того, согласно литературным данным, добавление в раствор никелирования ПАВ влияет на шероховатость поверхности, микротвердость и

микроструктуру химически осажденных Ni-P покрытий, повышает коррозионную стойкость покрытий [8. С. 709].

Получаемые из исходного раствора химического никелирования Ni-P покрытия характеризовались высокими внутренними напряжениями растяжения, что вызвало образование микротрещин (рис. 4).

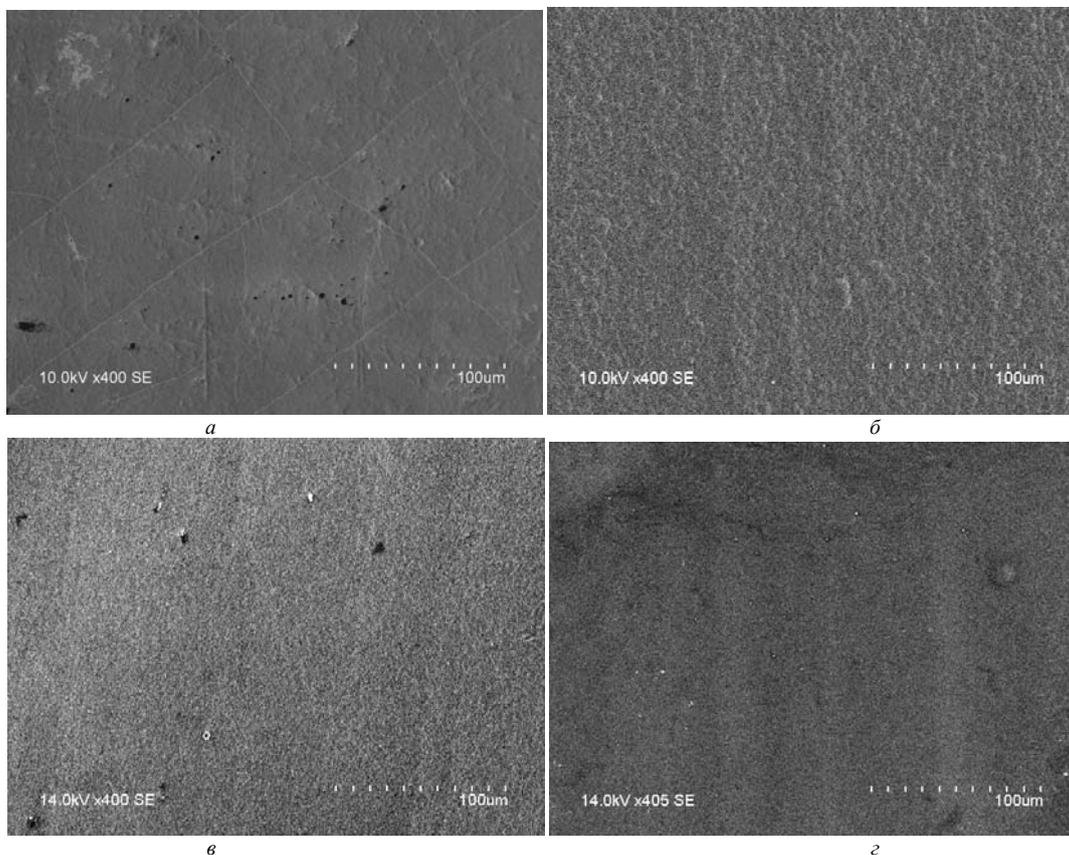


Рис. 4. Микрофотографии Ni-P покрытий, полученных с добавками ПАВ: а – без добавки; б – SDS; в – SDBS; г – HPMC

Известно, что для Ni-P покрытий с содержанием фосфора ≤ 9 мас. % характерны внутренние напряжения растяжения, причем чем меньше содержание фосфора в покрытиях, тем они выше [9. С. 186]. В случае Ni-P покрытий, полученных с добавлением в раствор никелирования исследуемых ПАВ, микротрещины не наблюдались, при этом содержание фосфора в покрытиях повышалось вплоть до 7,8 мас. %. Добавление в раствор химического никелирования SDS приводит к более выраженной «сфероидной» структуре покрытий, добавки SDBS и HPMC вызывают сглаживание поверхности покрытий. Данные добавки не оказывают существенного влияния на скорость осаждения покрытий, средняя толщина осаждаемого слоя составляла ~ 24 мкм. Добавление анионоактивных ПАВ (SDS и SDBS) сказывалось на знаке (в отличие от HPMC) и величине заряда частиц TiO₂ в растворе никелирования, что препятствовало их агрегации. Добавка HPMC также стабилизировала частицы, повышая их заряд по абсолютной величине (табл. 1).

Таблица 1
Влияние ПАВ на заряд частиц TiO₂, образующихся в ходе гидролиза золя в растворе никелирования

ПАВ	–	SDS	SDBS	HPMC
Содержание ПАВ, г/л	–	0,025	0,050	0,030
ζ TiO ₂ , мВ	–25,0	+69,3	+46,9	–57,0

Добавление в раствор химического никелирования ПАВ различной природы практически не сказывалось на содержании фосфора в Ni-P-TiO₂ покрытиях и незначительно увеличивало включение частиц TiO₂ в Ni-P матрицу с 2,5 мас. % (в растворе без добавок ПАВ) до 2,70–2,8 мас. % (с добавками ПАВ). Микротвердость Ni-P-TiO₂ композиционных покрытий, полученных без добавления ПАВ, составляла $6,14 \pm 0,17$ ГПа и была выше микротвердости исходных Ni-P покрытий ($5,72 \pm 0,09$ ГПа). Некоторое увеличение мик-

ротвердости обусловлено затруднениями в распространении процесса пластической деформации в присутствии частиц TiO₂. Отжиг данных покрытий при 400°C приводил к увеличению микротвердости до $10,63 \pm 0,43$ ГПа и $9,55 \pm 0,11$ ГПа соответственно. Твердость покрытий отожженных при температуре 400°C, достигала максимума (рис. 5). Повышение микротвердости обусловлено как вкладом TiO₂ частиц, так и мелких кристаллитов Ni и твердых частиц фосфидов никеля (Ni₃P и Ni₂P), образующихся в ходе кристаллизации аморфной фазы при отжиге [10. С. 263; 11. С. 7361]. Микротвердость покрытий, отожженных при температурах выше 400°C, или снижалась, или оставалась без изменений.

Добавки ПАВ снижали микротвердость как Ni-P, так и композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий, что, вероятно, связано со снижением внутренних напряжений в покрытиях и их влиянием на процессы кристаллизации аморфной фазы в ходе отжига покрытий.

Нами было изучено влияние включений частиц TiO₂ и добавок SDS на катодное поведение исследуемых покрытий. Как следует из катодных потенциодинамических кривых (рис. 6), добавка SDS в растворе химического никелирования смещала стационарный потенциал Ni-P и Ni-P-TiO₂ покрытий в катодную область как в кислой, так и в щелочной средах. Плотность катодного тока на Ni-P покрытиях, полученных с использованием добавки SDS, снижалась в 16 раз в кислой среде (при потенциале $E = -0,15$ В) и в ~ 3 раза (при потенциале $E = -1,05$ В) – в щелочной. Тафелевские наклоны поляризационных кривых увеличивались, при этом в кислой среде торможение РВВ было наиболее существенно, коэффициент b_k возрастал почти в 2 раза (табл. 2). Подобное поведение Ni-P покрытий может быть обусловлено тем, что добавка SDS снижает внутренние напряжения в Ni-P покрытиях, предотвращая появление микротрещин.

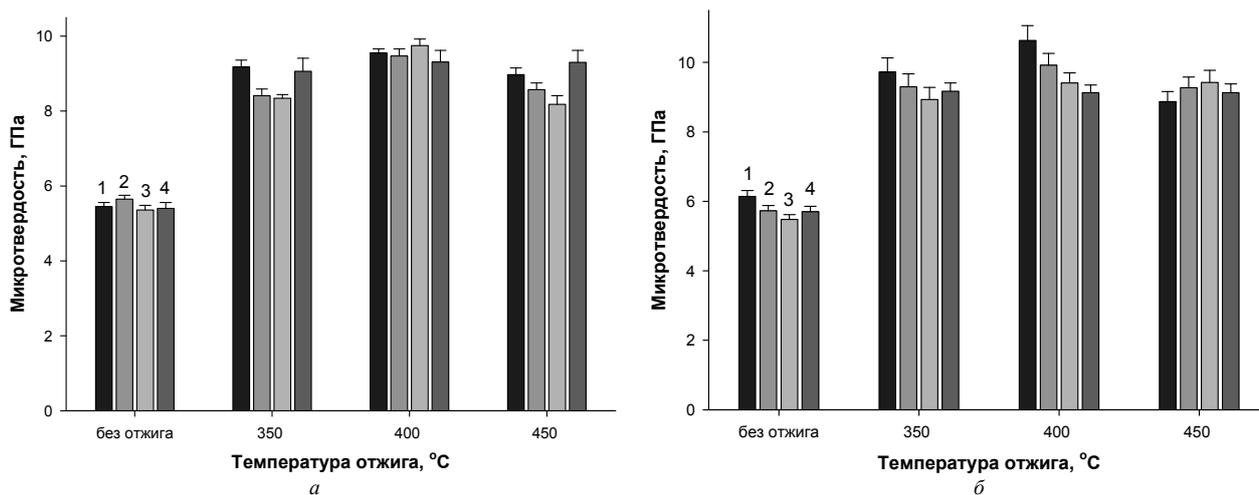


Рис. 5. Зависимость микротвердости Ni-P покрытий (а) и композиционных Ni-P-TiO₂ (б) покрытий с добавками ПАВ от температуры отжига. Покрытия получены с добавками: 1 – без добавки; 2 – SDS; 3 – SDBS; 4 – HPMC

В литературе имеются сведения о том, что Ni-P покрытия с высокими внутренними напряжениями характеризуются высокой активностью в РВВ [12. С. 4537]. Также SDS, возможно, снижает шерохова-

тость и препятствует развитию поверхности Ni-P покрытий, о чем свидетельствует увеличение значений коэффициента a_k на 0,32 и 0,13 В в кислой и щелочной средах соответственно.

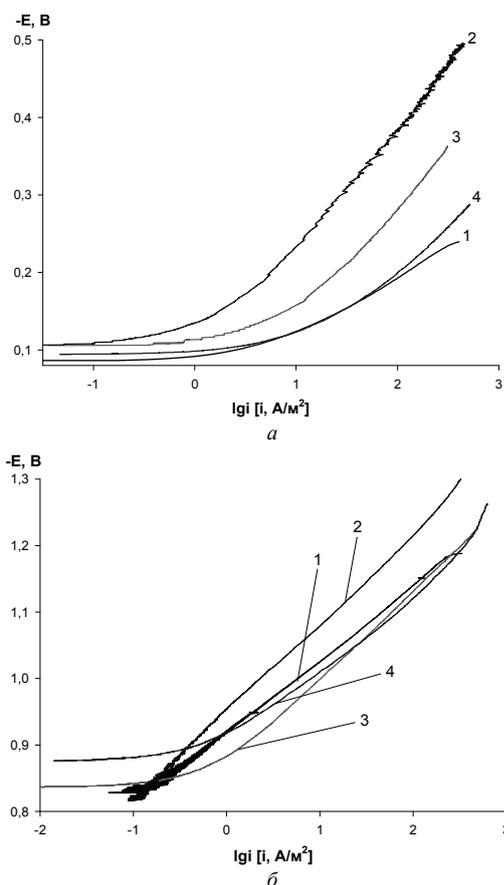


Рис. 6. Катодные поляризационные кривые исследуемых покрытий в растворах: а – 0,5 М H_2SO_4 ; б – 1 М KOH . Покрытия получены с добавками: 1 – без добавок; 2 – SDS ; 3 – золь TiO_2 ; 4 – золь TiO_2 и SDS

Таблица 2
Влияние добавки SDS на коэффициенты Тафеля $Ni-P$ и композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытий в 0,5 М растворе H_2SO_4 и 1 М растворе KOH

Состав покрытия	Коэффициенты Тафеля			
	0,5 М H_2SO_4		1 М KOH	
	a_k, B	b_k, B	a_k, B	b_k, B
$Ni-P$	0,25	0,061	0,52	0,11
$Ni-P+SDS$	0,57	0,132	0,65	0,13
$Ni-P-TiO_2$	0,43	0,102	0,58	0,13
$Ni-P-TiO_2+SDS$	0,28	0,062	0,50	0,10

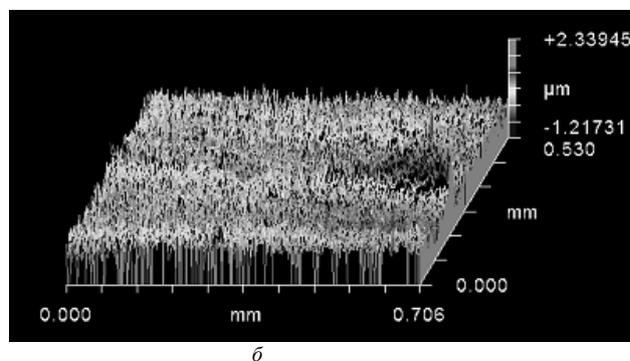
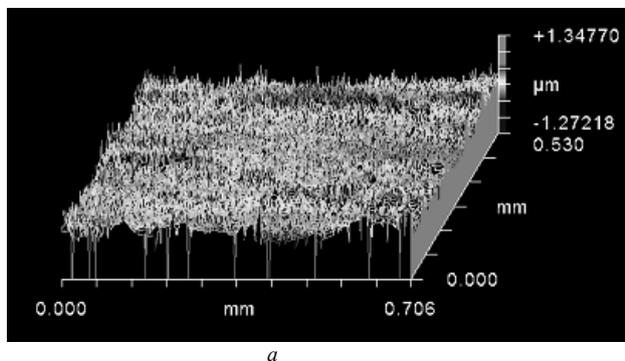


Рис. 7. Топография $Ni-P$ покрытий, полученных из растворов химического никелирования: а – без добавок; б – с добавками SDS + золь TiO_2

В то же время добавка SDS повышала каталитическую активность в РВВ композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытий как в кислой, так и в щелочной средах. В кислой среде скорость РВВ при потенциале $E = -0,15$ В увеличивалась в $\sim 3,5$ раза. Также наблюдалось снижение тафельских коэффициентов: a_k – в $\sim 1,5$ раза, b_k – в $\sim 1,6$ раз (табл. 2). Добавка SDS смещала стационарный потенциал в катодную область на 0,04 В в щелочной среде, РВВ ускорялась, о чем свидетельствовали более низкие коэффициенты Тафеля. Повышение каталитической активности композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытий, вероятно, связано с образованием наночастиц TiO_2 в присутствии SDS в растворе химического никелирования, что приводило к большей площади активной поверхности [13. С. 327].

Согласно [14. С. 10871], частицы TiO_2 с размерами порядка 10 нм обладают наиболее высокой фотокаталитической активностью, возможно, они проявляют активность и в РВВ.

Включение частиц TiO_2 приводило к развитию поверхности $Ni-P$ покрытий (табл. 3), поскольку шероховатость R_a возрастала в $\sim 1,3$ раза. В то же время добавка SDS снижала шероховатость композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытий, что могло быть вызвано уменьшением размеров зерен частиц TiO_2 (рис. 7, табл. 3).

Таблица 3
Влияние добавки SDS на параметры шероховатости $Ni-P$ и композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытий

Образец	R_a, nm	rms, nm
$Ni-P$	$213,7 \pm 37,3$	$298,7 \pm 62,6$
$Ni-P-TiO_2$	$282,6 \pm 17,0$	$371,1 \pm 22,9$
$Ni-P-TiO_2 + SDS$	$248,3 \pm 33,0$	$329,1 \pm 45,6$

Каталитическая активность композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытий, полученных с добавлением SDS в раствор химического никелирования, в кислой среде близка к активности $Ni-P$ покрытий, а в щелочной наблюдались более высокие катодные токи по сравнению с исходными $Ni-P$ покрытиями.

Например, при потенциале $E = -1,05$ В скорость РВВ на композиционных $Ni-P-TiO_2$ покрытиях превышала в $\sim 1,5$ раза скорость РВВ на исходных $Ni-P$ покрытиях.

Заключение

Отработана методика получения композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий (содержание TiO₂ 2,7–2,8 мас. %) методом химического осаждения посредством добавления золя TiO₂ в раствор химического никелирования. Полученные покрытия характеризовались равномерным распределением дисперсной фазы и более высокой микротвердостью, которая увеличивалась с 5,72±0,09 ГПа (для исходных Ni-P покрытий) до 6,14±0,17 ГПа (после включения частиц TiO₂). Отжиг приводил к повышению микротвердости покрытий. Наибольшие их значения (10,63±0,43 ГПа) достигались после отжига при температуре 400°C. Добавление в раствор химического никелирования ПАВ: додецилсульфата натрия (SDS), додецилбензолсульфоната натрия, гидроксипропилметилцеллюлозы – позволяет снизить внутренние напряжения, что предотвращает

образование микротрещин в покрытиях, являющихся причиной их ускоренного коррозионного разрушения. Добавка SDS снижает тафелевские коэффициенты для композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий как в кислой (0,5 М раствор H₂SO₄), так и в щелочной среде (1 М раствор KOH). В кислой среде скорость реакции выделения водорода увеличивается в ~4 раза. Кроме того, в щелочной среде каталитическая активность композиционных Ni-P-TiO₂ покрытий становится выше таковой для Ni-P покрытий в ~2 раза. Влияние добавки SDS можно объяснить увеличением доли активной поверхности Ni-P-TiO₂, достигаемой за счет снижения размера включаемых частиц TiO₂, которые и придают активность поверхностям покрытий. Использование добавки SDS снижает шероховатость Ni-P-TiO₂ покрытий, что может быть обусловлено включением более мелких частиц TiO₂, поскольку данная добавка препятствует их агрегации в растворе химического никелирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Shibli S.M.A., Dilimon V.S.* Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2007. V. 32, № 12. P. 1694–1700.
2. *Dholam R., Patel N., Adami M., Miotello A.* Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33, № 23. P. 6896–6903.
3. *Abdel Aal A., Hassan Hanaa B., Abdel Rahim M.A.* Nanostructured Ni-P-TiO₂ composite coatings for electrocatalytic oxidation of small organic molecules // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 619–620. P. 17–25.
4. *Chen W., Gao W., He Y.* A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nano-composite coatings // *Surf. Coat. Tech.* 2010. V. 204, № 15. P. 2493–2498.
5. *Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галль И.Е. и др.* Гальванотехника: Справочное издание. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
6. *Verma A., Agnihotry S.A.* Thermal treatment effect on nanostructured TiO₂ films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52, № 7. P. 2701–2709.
7. *Петухов И.В., Медведева Н.А., Субакова И.Р.* Получение, свойства Ni-P-TiO₂ покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода // *Гальванотехника*. 2012. Т. 20, № 2. С. 53–59.
8. *Elansezhian R., Ramamoorthy B., Kesavan Nair P.* Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating // *Surf. Coat. Tech.* 2008. V. 203, № 5. P. 709–712.
9. *Кузнецов В.В., Петухов И.В., Кузнецова Е.В.* Морфология и структура электроосажденных пленок Ni-P // *Металлы*. 1987. № 5. С. 186–188.
10. *Keong K.G., Sha W., Malinov S.* Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing // *Surf. Coat. Tech.* 2003. V. 168, № 2. P. 263–274.
11. *Wang L.P., Gao Y., Xu T., Xue Q.J.* A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252, № 20. P. 7361–7372.
12. *Paseka I.* Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys: The internal stress and activities of electrodes // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53, № 13. P. 4537–4543.
13. *Cernigoj U., Stangar U.L., Trebbe P., Krasovec U.O., Gross S.* Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing // *Thin Solid Film*. 2006. V. 495, № 1–2. P. 327–332.
14. *Zhang Z., Wang C.C., Zakaria R., Ying J.Y.* Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102, № 52. P. 10871–10878.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 30 мая 2014 г.

SYNTHESIS OF NI-P-TiO₂ COATINGS WITH ADVANCED MECHANICAL AND CATALYTIC PROPERTIES

Tomsk State University Journal. No. 385 (2014), 206-212. DOI: 10.17223/15617793/385/35

Subakova Ilzira R., Ostapenko Ksenia A., Medvedev Natalia A., Petukhov Igor V. State National Research University of Perm (Perm, Russian Federation). E-mail: subakova.ilzira@gmail.com; kseniaost1406@gmail.com; nata-kladova@yandex.ru; Petukhov-309@yandex.ru

Keywords: composite Ni-P-TiO₂ coatings; chemical deposition; microhardness; roughness; cathodic hydrogen evolution reaction; influence of surfactants.

There was processed the technique of composite Ni-P-TiO₂ coatings producing by chemical deposition method via adding of TiO₂ sol into the chemical deposition solution of the following composition, g/l: ·6H₂O – 25; NaH₂PO₄·H₂O – 20; CH₃COONa·3H₂O – 15, NH₂CH₂COOH – 20. In addition this solution was stabilized by thiourea in an amount of 1 mg/l. The deposition duration was 2 hours. The phosphorous content in the coatings was 5.8-6.5 wt. %. The obtained coatings were characterized by a uniform distribution of the dispersed phase and higher microhardness, which increased from 5.72 ± 0.09 GPa (for the original Ni-P coating) up to 6.14 ± 0.17 GPa (after incorporation of TiO₂ particle). Annealing leads to an increase in the microhardness of coatings. The highest values of microhardness of coatings (10.63 ± 0.43 GPa) were achieved after annealing at the temperature of 400°C. Adding of the following surfactants: sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate, hydroxypropyl methyl cellulose into the electroless nickel plating solution reduces internal stresses, which prevents the formation of microcracks in the coatings which are the cause of their rapid corrosion failure. Addition of SDS reduces the Tafel coefficients for composite Ni-P-TiO₂ coating both in acidic (0.5 M H₂SO₄) and in alkaline media (1M KOH). The rate of hydrogen evolution reaction increases ~ 4 times under acidic conditions. Furthermore, the catalytic activity of composite Ni-P-TiO₂ coatings nearly doubles in the alkaline medium as compared with

Ni-P coatings. Influence of the SDS additive can be explained by increasing of share of the active surface of Ni-P-TiO₂ coating achieved by reducing the size of TiO₂ particles included, owing to which coating surface become more active. Using of the SDS additive reduces roughness of Ni-P-TiO₂ coatings, which may be attributable to the inclusion of smaller particles of TiO₂, because the SDS additive prevents their aggregation in electroless nickel plating solution.

REFERENCES

1. Shibli S.M.A., Dilimon V.S. Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, no. 12, pp. 1694-1700. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.037
2. Dholam R., Patel N., Adami M., Miotello A. Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, no. 23, pp. 6896-6903. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.061
3. Abdel Aal A., Hassan Hanaa B., Abdel Rahim M.A. Nanostructured Ni-P-TiO₂ composite coatings for electrocatalytic oxidation of small organic molecules. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 619-620, pp. 17-25.
4. Chen W., Gao W., He Y. A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nano-composite coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 2010, vol. 204, no. 15, pp. 2493-2498. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.032
5. Azhugin F.F., Belen'kiy M.A., Gall' I.E. et al. *Gal'vanotekhnika: Spravochnoe izdanie* [Electroplating: Reference edition]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1987. 736 p.
6. Verma A., Agnihotry S.A. Thermal treatment effect on nanostructured TiO₂ films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 7, pp. 2701-2709. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.09.036
7. Petukhov I.V., Medvedeva N.A., Subakova I.R. Deposition of Ni-P-TiO₂ Coatings, their Properties and Electrochemical Activity in the Hydrogen Evolution Reaction. *Gal'vanotekhnika – Electroplating & Surface Treatment*, 2012, vol. 20, no. 2, pp. 53-59. (In Russian).
8. Elansezhian R., Ramamoorthy B., Kesavan Nair P. Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating. *Surf. Coat. Tech.*, 2008, vol. 203, no. 5, pp. 709-712. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.021
9. Kuznetsov V.V., Petukhov I.V., Kuznetsova E.V. Morfologiya i struktura elektroosazhdennykh plenok Ni-P [The morphology and structure of electrodeposited Ni-P films]. *Metally*, 1987, no. 5, pp. 186-188.
10. Keong K.G., Sha W., Malinov S. Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing // *Surf. Coat. Tech.*, 2003, vol. 168, no. 2, pp. 263-274. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00209-3
11. Wang L.P., Gao Y., Xu T., Xue Q.J. A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 252, no. 20, pp. 7361-7372. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.08.040
12. Paseka I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys: The internal stress and activities of electrodes. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 13, pp. 4537-4543. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.045
13. Cernigoj U., Stangar U.L., Trebse P., Krasovec U.O., Gross S. Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. *Thin Solid Film*, 2006, vol. 495, no. 1-2, pp. 327-332. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.240
14. Zhang Z., Wang C.C., Zakaria R., Ying J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, vol. 102, no. 52, pp. 10871-10878. DOI: 10.1021/jp982948+

Received: 30 May 2014