

УДК 541.124:542.952.6:547.313

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ ОЛОВО–НИКЕЛЬ–ДИОКСИД ТИТАНА

© 2019 г. А. В. Пярко¹, *, И. В. Макарова¹, Д. С. Харитонов¹,
И. С. Макеева², О. А. Алисиенок¹, А. А. Черник¹

¹Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220006 Минск, ул. Свердлова, 13а

²Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина, 01011 Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

*e-mail: pyanko@belstu.by

Поступила в редакцию 05.10.2018 г.

После доработки 18.12.2018 г.

Принята к публикации 17.01.2019 г.

Методом вольтамперометрии установлено влияние наноразмерного диоксида титана, синтезированного прямым окислением порошкообразного титана, на катодную поляризацию процессов электрохимического осаждения Sn, Ni и сплава Sn–Ni во фторидно-хлоридном электролите. Изучены морфология (СЭМ) и фазовый состав (РФА) полученных покрытий. Показано принципиальное влияние рН электролита на его стабильность и качество получаемых покрытий. Установлено, что процесс осаждения целесообразно проводить в диапазоне рН электролита 3.0 ± 0.1 и плотности тока 1.0 ± 0.1 А/дм². Обнаружено, что соосаждение никеля и олова в сплав происходит с эффектом деполяризации, обусловленным образованием интерметаллических соединений NiSn₂ и Ni₃Sn₂, а введение диоксида титана приводит к сдвигу процесса восстановления сплава в более электроотрицательную область. Показано, что введение в электролит 2 г/дм³ диоксида титана приводит к его внедрению в состав покрытия в количестве 0.7 мас. %.

Ключевые слова: фторидно-хлоридный электролит, поляризация, микроструктура, фазовый состав

DOI: 10.1134/S0002337X19060137

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана является одним из составляющих активного слоя в солнечных батареях [1, 2], способен разлагать органические загрязнители, присутствующие в воздухе и воде, модифицирующие микроорганизмы. Благодаря своей высокой фотокаталитической активности, стабильности и нетоксичности TiO₂ применяют в различных процессах фотокаталитической дезинфекции [3–6].

Фотокаталитически активный наноструктурированный порошок диоксида титана синтезируют гидротермическим, химическим [7] и золь–гель методами [8, 9]. Для создания покрытий, обладающих фотокаталитическими свойствами, могут использоваться методы химического (CVD) и физического (PVD) напыления в вакууме, электрофоретическое и электрохимическое осаждение [7]. Метод электрохимического осаждения является наиболее приемлемым для создания фотокаталитических покрытий на металлических поверхностях. При этом покрытие должно представлять собой композит, состоящий из металлической матрицы и диоксида титана в качестве второй фазы.

Получение нанокompозитных покрытий с различным типом внедренных частиц является одним из самых перспективных направлений функционализации поверхности. В качестве инертной фазы могут выступать различные материалы: TiO₂ [10–12], SiC [13, 14], Al₂O₃ [15, 16], TiN [17], углеродные нанотрубки [18], полимеры, например политетрафторэтилен и полиэтилен [19–22].

Фотокаталитические свойства диоксида титана в составе композиционного электрохимического покрытия определяются металлом-матрицей. В ряде работ исследовалось применение в качестве матрицы Zn [10, 11], Ni [23], Cu [24–27] и сплавов Ni–Zn [12] и Cu–Sn [28]. Во всех случаях введение диоксида титана в состав композиционного электрохимического покрытия увеличивает микротвердость в 1.5–2.0 раза по сравнению с чистыми металлами, при этом присутствие диоксида титана способствует осаждению покрытий с более компактной структурой, повышенными антикоррозионными свойствами и износостойкостью.

Наиболее активно применяемой матрицей для композитов является никелевая благодаря высоким декоративным и механическим свойствам данного металла [29–33], а также устойчивости к

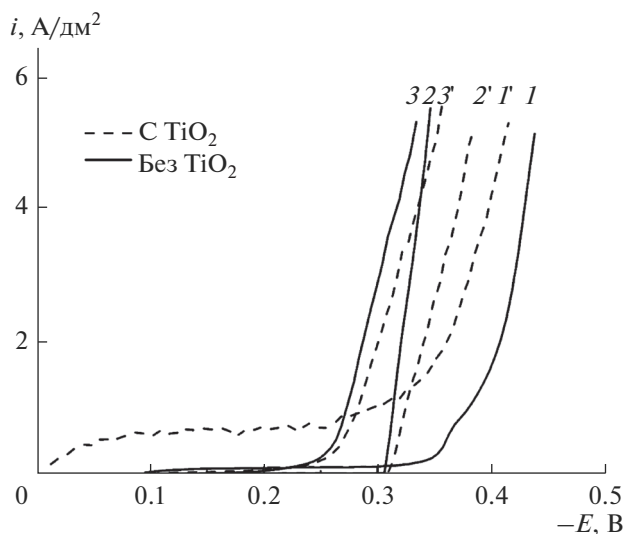


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые медного электрода в электролите осаждения Ni (1, 1'), Sn (2, 2'), Sn–Ni (3, 3') ($t = 70^\circ\text{C}$, pH 3), полученные во фторидно-хлоридном электролите.

коррозии. Никель широко применяется в качестве как функционального, так и декоративного покрытия и является наиболее перспективным материалом для получения TiO_2 -содержащих композиционных электрохимических покрытий. Однако никель является частой причиной аллергического и ирритантного контактного дерматита и его применение ограничено для поверхностей, имеющих контакт с кожей человека.

Альтернативой никелю может быть сплав олово–никель. Совместное осаждение нескольких металлов позволяет получать покрытия с более высокими антикоррозионными и декоративными свойствами, с большей твердостью и сопротивляемостью механическому износу и действию температуры по сравнению с индивидуальными металлическими покрытиями [34–42]. Сплав олово–никель (65 мас. % Sn и 35 мас. % Ni) отличается высокой коррозионной стойкостью, привлекательным внешним видом, не вызывает раздражения при контакте с кожей человека. Данный сплав применяется в промышленности в качестве защитно-декоративного покрытия изделий из меди и стали [37, 38]. Покрытие сплавом такого состава с одним медным подслоем без промежуточного никелирования может заменять декоративное хромирование с подслоем меди и никеля [37].

Цель настоящей работы – изучение закономерностей процессов осаждения композиционных электрохимических покрытий олово–никель–диоксид титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционное покрытие олово–никель–диоксид титана толщиной 9 мкм осаждали электрохимически из электролита следующего состава (г/дм^3): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 45–50; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 250–300; NH_4F – 60. Осаждение проводили при температурах 50 ± 2 и $70 \pm 2^\circ\text{C}$ в диапазоне плотностей тока $1.0 \pm 0.1 \text{ A/дм}^2$. Содержание диоксида титана в электролите составляло 1–2 г/дм^3 . Термостатирование ячейки осуществляли при помощи водяной бани БВ-04. В качестве анодов использовали оловянные и никелевые пластины, взятые в соотношении 1 : 5. В качестве подложки для осаждения использовали медь марки М0, предварительно подготовленную согласно ГОСТ 9.305-84.

Наноразмерный диоксид титана синтезировали прямым окислением порошкообразного металлического титана по методике [43], в результате чего получали смесь двух полиморфных модификаций диоксида титана – анатаза и рутила с размером частиц 30–50 нм.

Для приготовления электролитов применяли реактивы квалификации “ч. д. а.” и “х. ч.”. Необходимые значения pH электролитов (2 и 3) устанавливали добавлением 0.1 М HCl или NH_4OH и контролировали pH-метром pH-150.

Поляризационные характеристики получали с помощью потенциостата IPC-Pro M. В качестве рабочего электрода использовали медные пластины; вспомогательный электрод – никель, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Измерения осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Температура раствора (50 и 70°C) поддерживалась с помощью жидкостного термостата 5 ОК-20/0,05СИ-03. Процесс выделения индивидуального компонента сплава проводили из электролитов того же состава, но в отсутствие в растворе ионов второго металла, при этом для поддержания постоянства ионной силы в раствор вводили NaCl.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-5610 LV. Элементный состав покрытий и порошка TiO_2 определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием системы химического микрорентгено-спектрального анализа EDX JED-2201. Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance AXS. Съемку рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин с использованием CuK_α -излучения. Положение максимумов анализируемых линий измеряли с точностью до $\pm 0.05^\circ$.

Фазовый состав полученных покрытий и порошка TiO_2 изучали методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света

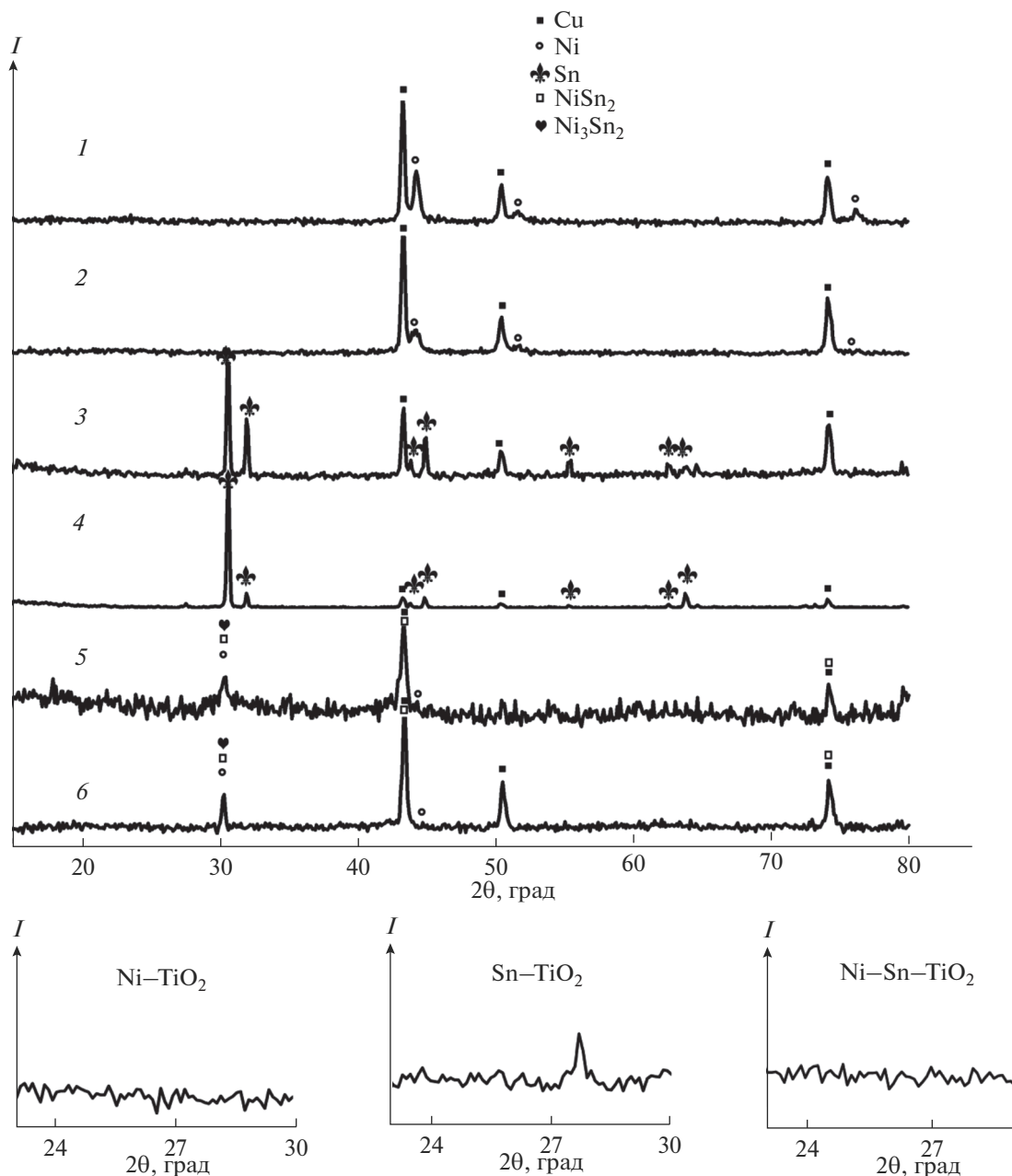


Рис 2. Дифрактограммы покрытий, электроосажденных из фторидно-хлоридного электролита: Ni (1), Ni–TiO₂ (2), Sn (3), Sn–TiO₂ (4), Sn–Ni (5), Sn–Ni–TiO₂ (6).

(КРС). Спектры КРС снимали в диапазоне комбинационного сдвига 100–1000 см⁻¹ при комнатной температуре на спектрометре JobinYvon T64000, оснащенный конфокальным микроскопом Olympus VX40 с объективом 50× (NA 0.75). В качестве источника возбуждения использовали Ag⁺-лазер с длиной волны 514.5 нм и мощностью ~12 мВт. Время накопления сигнала составляло 300 с, количество накоплений – 2. Достоверность результатов обеспечивалась снятием спектров на трех характерных участках поверхности сплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные поляризационные кривые осаждения никеля, олова и сплава олово–никель представлены на рис. 1. Осаждение индивидуальных металлов протекает при достаточно отрицательных потенциалах: никеля при потенциалах катоднее –0.35 В, олова – катоднее –0.30 В. Следует отметить, что разряд ионов олова протекает с малой поляризацией.

Поляризационная кривая катодного процесса в электролите при совместном разряде ионов Sn(II)

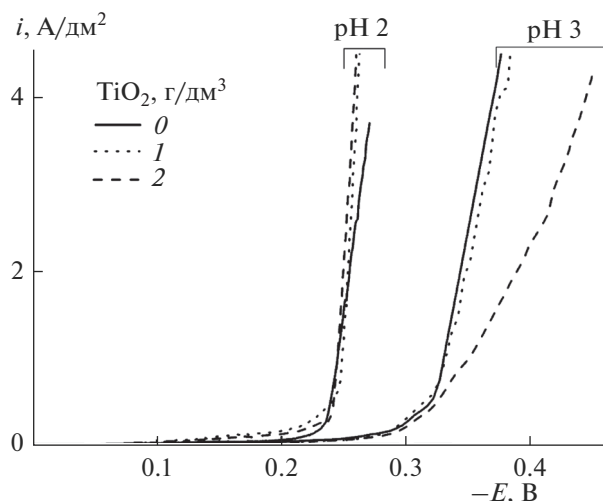


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые медного электрода при нанесении покрытия Sn–Ni из фторидно-хлоридного электролита без добавки и с добавкой диоксида титана ($t = 50^\circ\text{C}$).

и Ni(II) сдвигается в более электроположительную область (рис. 1, кривая 3), что может быть связано с образованием сплава и бинарных соединений.

Совместное осаждение Sn(II) и Ni(II) на катоде возможно при наличии в электролите ионов Cl^- и F^- , которые образуют с оловом прочные комплексные анионы SnF_4^{2-} и $\text{SnF}_2\text{Cl}_2^{2-}$. Это приводит к сдвигу потенциала олова в более электроотрицательную область, что способствует сближению потенциалов олова и никеля и создает условия для совместного восстановления ионов этих металлов. Совместному осаждению олова и никеля также способствует деполяризация при разря-

Таблица 1. Зависимость выхода по току от состава покрытия и режимов электроосаждения

Состав покрытия	Выход по току, %			
	pH 2		pH 3	
	50°C	70°C	50°C	70°C
Ni	56.97	64.54	93.61	78.54
Ni–TiO ₂	76.64	78.64	90.26	71.77
Sn	82.77	81.83	78.51	77.87
Sn–TiO ₂	76.66	76.01	76.21	75.06
Sn–Ni	72.84	80.68	81.39	74.71
Sn–Ni–TiO ₂	71.02	80.25	80.68	71.05

де ионов обоих металлов вследствие образования химических соединений NiSn_2 и Ni_3Sn_2 (рис. 2), что энергетически выгодно.

Анализ рентгенограмм полученных покрытий показывает (рис. 2), что большинство дифракционных пиков соответствует основным компонентам покрытий: никелю (рис. 2, дифрактограммы 1, 2), олову (рис. 2, дифрактограммы 3, 4), а в сплаве – олову и никелю (рис. 2, дифрактограммы 5, 6). Присутствие пика меди обусловлено регистрацией сигнала подложки сквозь поры покрытия. В составе сплава дополнительно обнаружены фазы интерметаллидов Ni_3Sn_4 и NiSn_2 . В работе [10] внедрение оксида TiO_2 связывают с пиками в диапазоне 23° – 28° . В исследуемых покрытиях пик наблюдается для покрытия Sn–TiO₂ и соответствует фазе рутила с направленным ростом в плоскости (110) (рис. 2).

Температура и pH электролита являются определяющими факторами при осаждении сплава. В электролите с pH 2 при температуре 50°C осаждение сплава Sn–Ni (рис. 3) начинается при потенциале -0.22 В, при этом наблюдается активное выделение водорода. Увеличение значения pH электролита до 3 сдвигает потенциал начала осаждения в область более электроотрицательных значений -0.30 В (рис. 3). Повышение температуры до 70°C при pH 3 приводит к уменьшению катодной поляризации, вследствие чего сплав Sn–Ni начинает осаждаться уже при потенциале -0.25 В (рис. 1).

Присутствие в электролитах TiO_2 неоднозначно влияет на осаждение как индивидуальных металлов, так и сплава. Для никеля катодная поляризационная кривая при введении TiO_2 сдвигается в более электроположительную сторону, и при $i = 0.8$ А/дм² появляется плато предельного тока (рис. 1), что, вероятно, связано с адсорбцией атомарного водорода и его дальнейшей рекомбинацией на никеле. Это также может являться следствием адсорбции частиц TiO_2 на катоде, что способствует увеличению площади адсорбции частиц никеля, увеличивая транспорт ионов никеля. Максимальный наклон поляризационных кривых соответствует интервалу катодной плотности тока 0.5 – 1.0 А/дм². При дальнейшем повышении плотности тока наклон кривых уменьшается и становится незначительным.

Электроосаждение сплава (рис. 1, 3) с добавкой диоксида титана происходит с большей поляризацией, что свидетельствует о затруднении протекания процесса электроосаждения в присутствии дисперсной фазы в электролите, но наклон поляризационной кривой не меняется. При значении pH электролита 2 влияние TiO_2 на поляризационные характеристики процесса осаждения незначительно. Увеличение катодной поля-

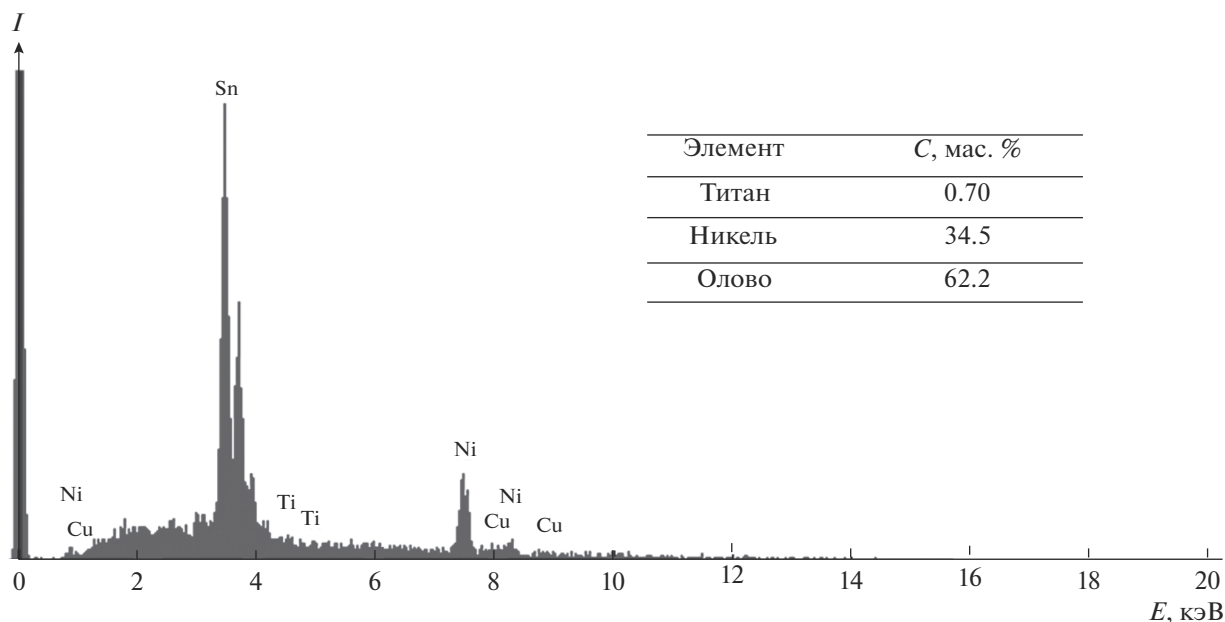


Рис. 4. Рентгендисперсионный спектр композиционного покрытия Sn–Ni–TiO₂.

ризации при введении дисперсной фазы в электролит отмечено в [14].

В целом, влияние введения диоксида титана в электролиты на выход по току, определенный гравиметрически с учетом соотношения металлов в сплаве, незначительно. При 70°C выход по току сплава составляет $74.7 \pm 1.0\%$ и уменьшается до $71.1 \pm 1.0\%$ при введении TiO₂, что связано со смещением поляризационной кривой в электроотрицательную область и увеличением доли тока на процесс выделения водорода (табл. 1). В большей степени выход по току покрытий зависит от состава, температуры и значения pH электролита.

Согласно данным элементного анализа, установлено, что введение в электролиты 2 г/дм³ диоксида титана приводит к его внедрению в состав покрытий. В покрытии Sn–Ni содержание TiO₂ составляет 0.7 ат. % (рис. 4).

На свойства осадков существенное влияние оказывают температура и pH электролита. Установлено, что осаждение равномерных блестящих серых покрытий Sn–Ni с плотноупакованной структурой без дендритов происходит из электролита с pH 3.0 ± 0.1 , причем наиболее качественные по внешнему виду покрытия осаждаются при плотности тока 1.0–1.5 А/дм², а оптимальная плотность составляет 1.0 А/дм² (рис. 5а). Повышение плотности тока более 1.0 А/дм² приводит к появлению на поверхности покрытий трещин. При уменьшении значения pH до 2.0–2.5 покрытия практически перестают осаждаться, уменьшается выход по току сплава, интенсифицируются процесс выделения водорода и роста дендритов на

поверхности катода. Повышение значения pH выше 3.0 нецелесообразно, так как, согласно данным [8, 9], в электролите наблюдается агломерация и седиментация вводимого диоксида титана. Электроосаждение индивидуальных никеля и олова из электролитов того же состава при плотности тока 1.0 А/дм² не позволяет сформировать качественные покрытия. Никелевые покрытия имеют мелкокристаллическую структуру (рис. 5д) и черный, не характерный для данного металла, цвет. Оловянные покрытия (рис. 5в), имеют игольчатую структуру, растут нитевидные кристаллы, что характерно для электролитов лужения в отсутствие поверхностно-активных веществ. Введение в электролит TiO₂ приводит к снижению формирования дендритов на поверхности покрытия. В целом получается сплошное покрытие с привлекательным внешним видом и качественными декоративными свойствами (рис. 5б, 5г, 5е).

Спектры КРС Sn–Ni–TiO₂ покрытий и характерные участки исследуемой поверхности (рис. 6) показали спектральное распределение, характерное для диоксида титана [44, 45]. Полосы поглощения синтезированного порошка диоксида титана с максимумами комбинационного сдвига $\sim 146, 197, 399, 513$ и 639 см⁻¹ характерны для монокристалла анатаза [44]. Спектры покрытия Sn–Ni, полученного из электролитов с добавкой диоксида титана, содержат отдельно стоящую полосу с максимумом при 146 см⁻¹, что можно связать с включением анатаза в покрытие.

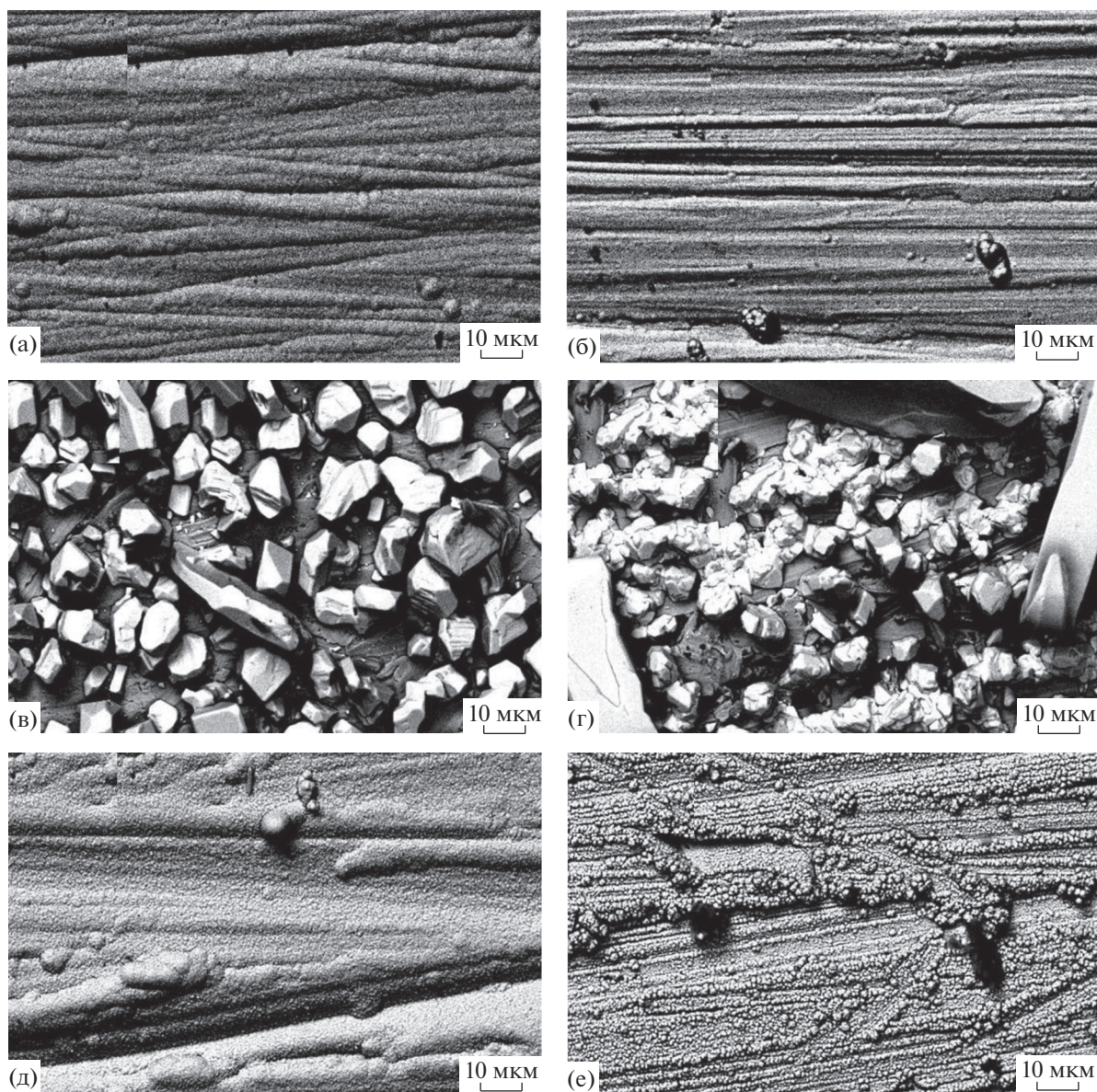


Рис. 5. СЭМ-изображения покрытий олово–никель (а, б), олово (в, г), никель (д, е), полученных из фторидно-хлоридного электролита без (а, в, д) и в присутствии в растворе $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ (б, г, е) ($t = 50^\circ\text{C}$, $i = 1 \text{ А/дм}^2$, рН 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие диоксида титана в составе электролита приводит к поляризации электродных процессов осаждения олова и никеля. На основе экспериментальных данных о влиянии рН электролита, плотности тока и концентрации диоксида титана на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава олово–никель определены условия получения композиционных покрытий олово–никель–диоксид титана.

Изучены морфология и фазовый состав покрытий. Показано принципиальное влияние рН электролита (оптимальная величина составляет 3.0) на его стабильность и качество покрытий.

Выявлено, что выделение никеля и олова в сплав происходит с эффектом деполяризации, обусловленным образованием интерметаллических соединений NiSn_2 и Ni_3Sn_2 , а введение диоксида титана приводит к увеличению поляризации процесса восстановления сплава. Установлено, что введение в электролит $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ приводит к внедрению диоксида титана в состав покрытия в количестве 0.7 мас. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республи-

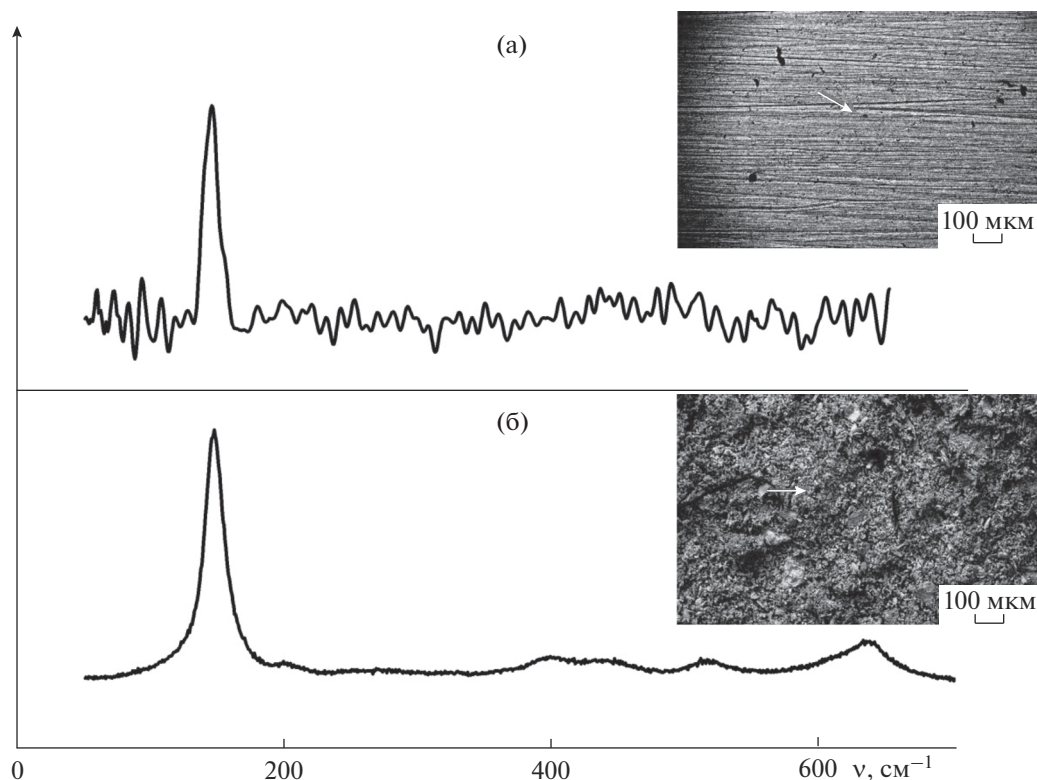


Рис 6. Спектры КРС, а также СЭМ-снимки покрытия Sn–Ni–TiO₂ (а) и порошка TiO₂ (б), иллюстрирующие характерные участки снятия спектров.

ки Беларусь (грант № 18-070 “Электрохимическое формирование композиционных покрытий олово–никель–наноразмерный диоксид титана”).

Dr. Izabela Bobowska and mgr. inż. A. Wrześnińska (Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics, Lodz, Poland) are acknowledged for help with performing Raman measurements.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park N.-G., Van de Lagemaat J., Frank A.J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104. № 38. P. 8989–8994.
2. Smestad G., Bignozzi C., Argazzi R. Testing of Dye Sensitized TiO₂ Solar Cells I: Experimental Photocurrent Output and Conversion Efficiencies // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 1994. V. 32. № 3. P. 259–272.
3. Mills A., Le Hunte S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1997. V. 108. № 1. P. 1–35.
4. Masoudi M., Mashreghi M., Goharshadi E., Meshkini A. Multifunctional Fluorescent Titania Nanoparticles: Green Preparation and Applications as Antibacterial and Cancer Theranostic Agents // *Artif Cells Nanomed. Biotechnol.* 2018. 29:1-12. P. 51–56.
5. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 69–96.
6. Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Nakamura N., Komine T. Continuous-Sterilization System that Uses Photoconductor Powders // *Appl. Environ. Microbiol.* 1988. V. 54. P. 1330–1333.
7. Chen X.B., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Application // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 7. P. 2891–2959.
8. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М. и др. Влияние условий синтеза модифицированного алюминием наноразмерного диоксида титана на эффективность его использования в электрореологических дисперсиях // *Коллоидный журн.* 2017. Т. 79. № 1. С. 87–93.
9. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Максимовских А.И. и др. Синтез и термоаналитическое исследование композиций SiO₂–TiO₂, модифицированных макроциклическими эндорецепторами // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52. № 3. С. 294–300.
10. Frade T., Bouzon V., Gomes A. et al. Pulsed-Reverse Current Electrodeposition of Zn and Zn–TiO₂ Nanocomposite Films // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. P. 3592–3598.
11. Camargo Magali K., Tudelab Ignacio, Schmidta Udo et al. Ultrasound Assisted Electrodeposition of Zn and Zn–TiO₂ Coatings // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 198. P. 287–295.
12. Katamipour A., Farzam M., Danaee I. et al. Effects of Sonication on Anticorrosive and Mechanical Properties of Electrodeposited Ni–Zn–TiO₂ Nanocomposite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 254. P. 358–363.

13. *Gyftou P., Pavlatou E.A., Spyrellis N.* Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Properties of Ni/nano-SiC Composites // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 5910–5916.
14. *Burzyńska L., Rudnik E., Koza J. et al.* Electrodeposition and Heat Treatment of Nickel/Silicon Carbide Composites // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. P. 2545–2556.
15. *Thiemig D., Bund A.* Influence of Ethanol on the Electrodeposition of Ni/Al₂O₃ Nanocomposite Films // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 4164–4170.
16. *Thiemig D., Lange R., Bund A.* Influence of Pulse Plating Parameters on the Electrodeposition of Matrix Metal Nanocomposites // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 7362–7371.
17. *Fa-feng Xia, Meng-hua Wu, Fan Wang et al.* Nanocomposite Ni–TiN Coatings Prepared by Ultrasonic Electrodeposition // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9. P. 44–47.
18. *Gia Vu Pham, Anh Truc Trinh, Thi Xuan, Hang To et al.* Incorporation of Fe₃O₄/CNTs Nanocomposite in an Epoxy Coating for Corrosion Protection of Carbon Steel // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 5. P. 035016–035022.
19. *Ha H.T., Anh C.T., Ha N.T. et al.* Mechanical and Corrosion Resistance Properties of TiO₂ Nanoparticles Reinforced Ni Coating by Electrodeposition // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. V. 187. P. 012083.
20. *Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C.* Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. P. 371–383.
21. *Cayton R.H.* Nanoparticle Composite for Coating Application // *NSTI-Nanotech.* 2004. V. 3. P. 312.
22. *Aal A.A.* Hard and Corrosion Resistant Nanocomposite Coating for All Al Alloy // *Mater. Sci. Eng.* 2008. V. 474. P. 181.
23. *Sadeghi A., Khosroshahi R., Sadeghian Z.* Morphological, Mechanical, Corrosion and Hydrogen Permeation Characteristics of Ni-nano-TiO₂ Composite Coating Compared to Ni Electrodeposited on Low Carbon Steel // *J. Surf. Inves.: X-ray, Synchrotron Neutron Techniques.* 2011. V. 5. № 1. P. 186–192.
24. *Ramalingam S., Muralidharan V.S., Subramania A.* Electrodeposition and Characterization of Cu–TiO₂ Nanocomposite Coatings // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V. 13. P. 1777–1783.
25. *Jing Ya, Ningning Yang, Fengjiao Hu et al.* Preparation and Activity Evaluation of TiO₂/Cu–TiO₂ Composite Catalysts // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. V. 73. P. 322–331.
26. *Javaherian Sh.Sh., Aghajani H., Mehdizadeh P.* Cu–TiO₂ Composite as Fabricated by SHS Method // *Int. J. Self. Propag. High-Temp. Synth.* 2014. V. 23. № 1. P. 47–54.
27. *Sorkhe Y.A., Aghajani H., Taghisadeh Tabrizi A.* Synthesis and Characterisation of Cu–TiO₂ Nanocomposite Produced by Thermochemical Process // *Powder Metall.* 2016. V. 59. № 2. P. 107–111.
28. *Lixia Ying, Zhenghui Li, Wu Ke et al.* Effect of TiO₂ Sol on the Microstructure and Tribological Properties of Cu–Sn Coating // *Rare Met. Mater. Eng.* 2017. V. 10. P. 2801–2806.
29. *Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М. и др.* Особенности электроосаждения никелевого покрытия из низкотемпературного ацетатнохлоридного электролита никелирования // *Электрохимия.* 2015. Т. 51. № 3. С. 328–333.
30. *Antihovich I.V., Ablazhey N.M., Chernik A.A. et al.* Electrodeposition of Nickel and Composite Nickel–Fullerene Coatings from Low-Temperature Sulphate–Chloride–Isobutyrate Electrolyte // *Proc. Chem.* 2014. V. 10. P. 373–377.
31. *Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.* Электрохимическое осаждение никеля из ацетатно-хлоридного электролита в присутствии ацетата аммония // *Вестн. БГУ.* 2014. Сер. 2. № 1. С. 15–20.
32. *Maibach H.I., Dannaker C.J., Lanti A.* Contact Skin Allergy / Allergy: Principles and Practice, 4th edn / Ed. Middleton Jr.E. et al. St. Louis: C.V. Mosby, 1993. P. 1605–1647.
33. *Dotterud L.K., Falk E.S.* Contact Allergy in Relation to Hand Eczema and Atopic Diseases in North Norwegian Schoolchildren // *Acta Paediatr.* 1995. V. 84. P. 402–406.
34. *Lačnjevac U.Č., Jović V.D., Jović B.M.* Electrodeposition and Characterization of Ni–Sn Alloy Coatings as Cathode Material for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions // *Zaštita Materijala.* 2011. V. 52. P. 153–158.
35. *Bektowska-Lehman E., Subiah J.* Kinetics of Electrodeposition of Ni–Sn Alloy Deposits from an Acid Chloride Bath // *Surf. Technol.* 1985. V. 15. № 3. P. 191–198.
36. *Lačnjevac U., Jović B.M.* Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate–Glycine Bath // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 5. P. D310–D318.
37. *Вячеславов П.М.* Электрохимическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
38. *Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В.* Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 269 с.
39. *Jalota S.K.* Tin – nickel Alloy Plating // *Metal Finish.* 1999. V. 97. № 1. P. 319–322.
40. *Воробьева Т.Н., Кудачко А.А.* Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni–Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита // *Журн. Бел. гос. ун-та. Химия.* 2017. № 2. С. 28–35.
41. *Cuthbertson J.W., Parkinson N., Rooksby H.P.* Electrodeposition of Tin – Nickel Alloy Plate from Chloride–Fluoride Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1953. V. 100. № 3. P. 107–119.
42. *Vinchentso A., Kavallotti P.L.* Structure and Electrokinetic Study of Nickel Electrodeposition // *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. P. 716–727.
43. *Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков С.А., Лысин В.И., Андрийко А.А.* Синтез и физико-химические свойства нанодисперсных оксидов титана, станума, тантала // *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74. № 3–4. С. 52–54.
44. *Toshiaki O., Fujio I., Yoshinori F.* Raman Spectrum of Anatase, TiO₂ // *J. Raman Spectrosc.* 1978. V. 7. № 6. P. 321–324.
45. *Yang L., Wu W., Zhao Y.* Effect of TiO₂ Particles on Normal and Resonance Raman Spectra of Coumarin 343: a Theoretical Investigation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 10910–10918.