

Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Боброва Ліна Сергіївна**

УДК 544.65:621.357

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**«Електроосадження хрому з іонних рідин, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид»**

Спеціальність 02.00.05 – Електрохімія

Галузь знань 102 – Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Л. С. Боброва

Науковий керівник: Проценко Вячеслав Сергійович, д.х.н., професор

Дніпро – 2019

## АНОТАЦІЯ

*Боброва Л. С.* Електроосадження хрому з іонних рідин, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 "Електрохімія" (102 – Хімія). – ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, 2019.

Електроосадження хрому та сплавів на його основі надзвичайно широко використовується у сучасній промисловості для фінішної обробки поверхні різноманітних виробів. Зазвичай, для електролітичного хромування використовують електроліти, що містять висококонцентровані розчини сполук шестивалентного хрому, використання яких заборонено директивою Європейського Союзу (RoHS, 2002/95/EC) через їх надзвичайну токсичність та шкідливість для обслуговуючого персоналу та навколишнього середовища.

Альтернативою електролітам на основі Cr(VI) могли б стати системи на основі сполук тривалентного хрому. Останніми роками були запропоновані різні водні електроліти на основі солей тривалентного хрому. Втім, у зв'язку зі специфічними особливостями хімії та електрохімії комплексних сполук Cr(III), досліджені системи ще не можуть повною мірою конкурувати з традиційними хромовокислими. Очевидно, подальший прогрес у цьому напрямку може бути досягнутий при переході до неводних електролітів – на основі органічних розчинників та іонних рідин.

Серед останніх найбільш привабливими є так звані низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES), що були уперше синтезовані Е. Ебботтом на початку нинішнього століття.

DES є особливим різновидом іонних рідин, що містять у своєму складі відносно великі за розміром і несиметричні за будовою іони з невеликою

енергією взаємодії, і, як наслідок, характеризуються низькою температурою плавлення. Ці системи одержують, як правило, при змішуванні у евтектичному співвідношенні солі четвертинної амонієвої основи (наприклад, холін хлориду) і галогенідів металів або так званого донора водневого зв'язку (карбамід, етиленгліколь, тощо). Отже, DES є сумішами декількох компонентів, а не індивідуальною речовиною, на відміну, від "класичних" іонних рідин, що містять дискретні катіони і аніони.

Головними перевагами систем на основі DES при їх використанні у гальванохімічних процесах є значне підвищення виходу за струмом електроосадження металу завдяки розширенню інтервалу електрохімічної стійкості розчинника (тобто "електрохімічного вікна"), низька токсичність електролітів, що містять низькотемпературні евтектичні розчинники; доступність та низька вартість складових і простота приготування (це є суттєвою перевагою над "класичними" іонними рідинами); можливість легкої біодеструкції, незаймистість, низький тиск насиченої пари (цими характеристиками DES вигідно відрізняються від більшості органічних розчинників).

Дисертаційна робота присвячена встановленню основних закономірностей електрохімічного синтезу покриттів з іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників на основі сполук Cr(III).

В роботі досліджено вплив вмісту води в іонних рідинах, що містять хром(III) хлорид, холін хлорид та воду у молярних співвідношеннях 1:0,5:x та 1:2,5:x, відповідно (де  $x = 6, 9, 12, 15$  або  $18$ ), на їх основні фізико-хімічні властивості (густина, в'язкість, поверхневий натяг та електропровідність) в інтервалі температур від 25 до 80°C. Показано, що введення додаткової води та підвищення температури сприяють зменшенню густини, поверхневого натягу, в'язкості та суттєвому підвищенню електропровідності. Отримані результати добре описуються так званою дірковою моделлю, що запропоновано використовувати для опису закономірностей перенесення маси та заряду у іонних рідинах. Відповідно до цієї моделі, іони рухаються

шляхом перескоку у вакансії відповідного розміру. Ці вакансії (дірки) утворюються в результаті теплових флуктуації локальної густини. Показано, що суміші на основі  $\text{CrCl}$  та  $\text{CrCl}_3$  зазначеного складу є іонними рідинами, а не концентрованими водними розчинами.

Показано, що спільно зі ступінчастим розрядом іонів  $\text{Cr(III)}$  (з утворенням інтермедіатів – сполук  $\text{Cr(II)}$ ) на катоді відбувається електрохімічне виділення водню, а також впровадження Карбону в гальваноосад за рахунок хімічної деструкції органічних компонентів електроліту, адсорбованих на поверхні електрода. У результаті на катоді утворюються рентгеноаморфні хром-карбоніві покриття із вмістом хрому ~80 мас.%. Показано, що температура та густина струму електроосадження майже не впливає на склад хром-карбонівих покриттів.

Встановлено, що вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника зростає при підвищенні густини струму та зниженні температури електроліту; в залежності від умов проведення електролізу вихід за струмом може доходити до ~40% і вище, що суттєво більше у порівнянні з традиційними електролітами хромування на основі сполук  $\text{Cr(VI)}$ .

Вихід за струмом реакції осадження хрому практично не знижується під час електролізу і можливе осадження високоякісних товстошарових покриттів (з товщиною кілька десятків мікрметрів) із задовільною адгезією до основи. Ця особливість є суттєвою перевагою досліджених систем над більшістю водних електролітів хромування на основі  $\text{Cr(III)}$ , з яких осаджуються лише шари хрому невеликої товщини (до кількох мікрметрів).

Доведено, що низькотемпературні хром(III)-вмісні евтектики на основі холін хлориду без додавання певної кількості води є мало перспективними з точки зору їх практичного використання для осадження покриттів через високу в'язкість електроліту та відносно низьку його електропровідність, що має наслідком надзвичайно високу омичну складову падіння напруги на

електролізері. Введення води як особливого донора водневого зв'язку дозволяє гнучко впливати на фізико-хімічні властивості електролітів.

Виявлено, що додавання води у кількості  $x \leq 18$  до досліджених іонних рідин, з одного боку, позитивно впливає на підвищення електропровідності системи, а, з іншого боку, призводить до різкого падіння виходу за струмом реакції осадження хрому та погіршення зовнішнього вигляду осадів. Тому електроосадження покриттів доцільно проводити при певному "проміжному" вмісті води ( $x = 15$ ). При цьому для отримання високоякісних блискучих осадів хрому доцільно використовувати співвідношення між холін хлоридом та хром(III) хлоридом (2,5ChCl:1CrCl<sub>3</sub>), що відхиляється від евтектичного.

Отримані гальванопокриття є рівномірними, світлими зі сфероїдним типом морфології поверхні. Для них притаманна задовільна адгезія до основи, а їх мікротвердість становить 550–670 кг/мм<sup>2</sup>.

Оскільки покриття на основі хрому зазвичай експлуатуються в умовах вельми корозійно-агресивних середовищ, було досліджено захисну здатність та корозійні властивості хром-карбонівих покриттів, осаджених з іонних рідин на основі хром(III) хлориду, холін хлориду та додатково введеної води.

Виявлено, що на поляризаційній кривій анодного розчинення хром-карбонівих покриттів, осаджених з електроліту на основі DES, у кислому розчині відсутня ділянка активного розчинення, а стаціонарний безструмовий потенціал зсунутий у бік більш позитивних значень, що свідчить про підвищену стійкість до анодного розчинення та корозії у порівнянні з Cr гальванопокриттями, осадженими з хромовокислового електроліту. Така особлива поведінка, напевне, пов'язана з впровадженням Карбону у покриття.

За допомогою методів лінійної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу визначено, що захисні властивості змінюються при підвищенні товщини осаду немонотонно. Найбільшу ступінь захисту покриття мають при товщині осаду 5 мкм (ступінь захисту 98%). При

подальшому зростанні товщини осаду його захисні властивості знижуються у результаті збільшення кількості поверхневих мікродефектів.

Показано, що хром-карбонові покриття, отримані з досліджених електролітів на основі DES, проявляють електрокаталітичні властивості стосовно реакції виділення водню у лужному та кислому водних середовищах. Так, наприклад, густина струму обміну реакції електровиділення водню у середовищі 1 М NaOH на Cr-C покриттях більше ніж у десять разів перевищує відповідне значення для "звичайних" осадів хрому. Визначено, що поліпшення каталітичних властивостей Cr-C покриттів пов'язано з істинним електрокаталітичним ефектом (зростання густини струму обміну), а не зі збільшенням площі поверхні електроду. При цьому механізм електродного процесу залишається незмінним (швидкість визначальною є стадія перенесення заряду).

Таким чином, у роботі встановлені основні закономірності електроосадження покриттів із електролітів на основі іонних рідин, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид. Отриманий комплекс експериментальних даних є науковою основою нових високоефективних, екологічно безпечних технологій електрохімічного синтезу твердих, корозійностійких, захисних та електрокаталітичних хром-карбонівих покриттів.

Ключові слова: електроосадження, хром, хром-карбонові покриття, холін хлорид, хром(III) хлорид, іонні рідини, низькотемпературні евтектичні розчинники, функціональні властивості.

Список публікацій здобувача:

1. Bobrova, L. S. The Effect of Water Addition on Physicochemical Properties of Electrochemical Systems Based on Deep Eutectic Solvents / L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, A. A. Kityk, V. S. Protsenko, F. I. Danilov //

Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry. Monograph (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko). – Kyiv: KNUTD, 2016. – P. 204-208.

2. Protsenko, V. S. Physicochemical and Electrochemical Properties of Deep Eutectic Solvents Containing Dissolved Ni(II) and Cr(III) Salts: The Effects of Water Content (Chapter 1) / V. S. Protsenko, A. A. Kityk, L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, F. I. Danilov // Ionic Liquids Electrochemistry, Uses and Challenges. Monograph (Editor Bính Xuân). – New York: Nova Science Publishers, 2017. – P. 1-34.

3. Bobrova, L. S. Electrodeposition of Cr coatings from a trivalent chromium plating bath based on deep eutectic solvent / L. S. Bobrova, V. S. Protsenko // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Monograph (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva). – Kyiv: KNUTD, 2018. – P. 86-101.

4. Bobrova, L. S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and choline chloride / L. S. Bobrova, F. I. Danilov, V. S. Protsenko // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 223. – P. 48-53.

5. Protsenko, V. S. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium(III) chloride and water: Effects of temperature and water content / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, F. I. Danilov // Ionics. – 2016. – Vol. 23. – № 3. – P. 637-643.

6. Боброва, Л. С. Низькотемпературні евтектичні суміші, що містять іони хрому(III). Вплив вмісту води на фізико-хімічні властивості електrolітів та електроосадження хрому / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов. – Питання хімії та хімічної технології. – 2016. – Т. 3. – № 107. – С. 4-9.

7. Проценко, В. С. Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води / В. С. Проценко, Л. С. Боброва,

К. С. Бурмістров, Ф. Й. Данилов. – Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – Т. 1. – № 110. – С. 27-35.

8. Protsenko, V. S. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53. – № 5. – P. 906-915.

9. Protsenko, V. S. Electrolytic Deposition of Hard Chromium Coatings from Electrolyte Based on Deep Eutectic Solvent / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, D. E. Golubtsov, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91. – № 7. – P. 1106-1111.

10. Protsenko, V. Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent / V. Protsenko, L. Bobrova, F. Danilov // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2018. – Vol. 65. – № 5. – P. 499-505.

11. Protsenko, V. S. Corrosion resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, A. A. Kityk, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25. – № 3. – P. 539-545.

12. Protsenko, V. S. Hydrogen evolution reaction on Cr-C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, T. E. Butyrina, F. I. Danilov // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – № 1. – P. 61-66.

13. Проценко, В. Низькотемпературні евтектичні суміші: фізико-хімічні властивості та використання для електроосадження металевих покриттів / В. Проценко, А. Кітик, Л. Боброва, Д. Шайдеров, Ф. Данилов // II Всеукраїнська науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології", 21-23 листопада 2016 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Київ, 2016. – С. 34-35.

14. Боброва, Л. С. Вплив води на фізико-хімічні властивості низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату / Л. С. Боброва, В. С. Проценко,



Ф. Й. Данилов // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення", 29-30 березня 2016 р. (заочна участь): тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 130.

15. Боброва, Л. С. Електроосадження хромових покриттів з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // I Всеукраїнська наукова конференція "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", 10 квітня 2017 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 121-123.

16. Боброва, Л. С. Електроосадження хрому з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VIII Міжнародна науково-технічна конференція "Хімія та сучасні технології", 26-28 квітня 2017р. (очна участь): тези доповідей. – Дніпро, 2017. – С. 52.

17. Проценко, В. С. Електроосадження покриттів хромом з електролітів, приготованих на основі низькотемпературного евтектичного розчинника / В. С. Проценко, Л. С. Боброва, Д. Є. Голубцов // II Всеукраїнська наукова конференція "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", 10 квітня 2018 р. (заочна участь): матеріали конференцій. – Дніпро, 2018. – С. 80-81.

18. Bobrova, L. Electrodeposition of chromium-carbon coatings using electrolyte on the basis of deep eutectic solvents / L. Bobrova, D. Holubtsov // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених "Прикладні аспекти електрохімічного аналізу", 4-7 червня 2018 р. (очна участь): збірник наукових праць. – Львів, 2018. – С. 260-262.

19. Боброва, Л. Электроосаждение хромовых покрытий из низкотемпературных эвтектических растворителей на основе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  / Л. Боброва, В. Проценко, Ф. Данилов // III Всеукраїнська науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології", 21-22

листопада 2018 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Київ, 2018. – С. 54-55.

20. Проценко, В. Захисні хромові гальванопокриття, осаджені з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника / В. Проценко, Л. Боброва, Д. Голубцов, С. Корній, А. Кітик, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2018. – Спец. випуск № 12. – С. 79-84.

## ABSTRACT

*Bobrova L. S.* Electrodeposition of chromium from ionic liquids containing chromium(III) chloride and choline chloride. – The manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the speciality 02.00.05 "Electrochemistry" (102 – Chemistry). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2019.

Electrodeposition of chromium and its alloys is extremely widely used in modern industry for finishing surface treatment of various products. Commonly, chromium plating electrolytes contain highly concentrated solutions of hexavalent chromium compounds, that are prohibited by the European Union directive (RoHS, 2002/95/EU) because of their extreme toxicity and harm to staff and the environment.

Systems based on trivalent chromium compounds could be alternatives to Cr(VI) based electrolytes. In recent years, various aqueous electrolytes based on trivalent chromium salts have been proposed. However, due to the specific features of chemistry and electrochemistry of complex Cr(III) compounds, the studied systems cannot fully compete with traditional chromic acid baths. Obviously, further progress in this direction can be achieved by the transition to non-aqueous electrolytes based on organic solvents and ionic liquids.

Among the latter, the so-called deep eutectic solvents (DESs) seem to be the most promising; they were initially synthesized by A. Abbott and his co-workers at the beginning of this century.

DESs are a special type of ionic liquids which contain relatively large and asymmetric ions with low energy interactions, and, hence, are characterized by a low melting point. These systems, as a rule, are obtained by the mixing of quaternary ammonium salts (for example, choline chloride) with metal halides or the so-called hydrogen bond donor (carbamide, ethylene glycol, etc.) in a eutectic ratio. Thus, DES is a mixture of several components but not an individual

substance, in contrast to "classical" ionic liquids containing discrete cations and anions.

The main advantage of metal plating systems based on DESs is associated with a significant increase in the current efficiency of metal electrodeposition due to the expansion of the range of electrochemical stability of the solvent (i.e. an "electrochemical window"). In addition, DESs are characterized by non-toxicity; availability and low cost of ingredients and ease of preparation (this is a significant advantage over the "classic" ionic liquids); biodegradability, non-flammability, and negligible vapour pressure (these characteristics of DES favourably differ from most organic solvents).

The thesis is devoted to the establishment of the basic features of electrodeposition of chromium coatings from deep eutectic solvents containing Cr(III) compounds.

The effect of water content in ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride, and water in the molar ratio of 1:0.5:x and 1:2.5:x, respectively, (where  $x = 6, 9, 12, 15$  or  $18$ ) on the physicochemical properties (density, viscosity, surface tension and conductivity) was investigated in the temperature range from 25 to 80°C. It was shown that increasing water content and temperature leads to an decrease in density, surface tension, and viscosity and to a significant increase in electrolyte conductivity. The results are well described by the so-called hole model, which was proposed to describe the mass and charge transfer in common ionic liquids. According to this model, the ions move by hopping to the vacancy of an appropriate size. These vacancies (i.e. holes) are formed as a result of thermal fluctuations of local density. It was shown that mixtures of ChCl and CrCl<sub>3</sub> in the mentioned molar ratio are ionic liquids rather than concentrated aqueous solutions.

It was stated that the stepwise electroreduction of Cr(III) ions (with the formation of intermediates – compounds of Cr(II)) is accompanied by the hydrogen evolution reaction and the introduction of carbon into the electrodeposits via the chemical degradation of organic components of the electrolyte adsorbed on

the electrode surface. As a result, an X-ray amorphous chromium-carbon coatings with a chromium content of  $\sim 80$  wt.% are formed on the cathode. It was shown that both the temperature and the current density of electrodeposition have practically no effect on the composition of chromium-carbon coatings.

It was established that the current efficiency of the reaction of electrodeposition of chromium from electrolytes based on deep eutectic solvent rises with increasing the current density and decreasing the temperature of the electrolyte. Depending on the electrolysis conditions, the current efficiency can reach  $\sim 40\%$  and even above which is significantly higher than in the case of traditional chromium electrolytes based on Cr(VI) compounds.

The current efficiency of chromium deposition reaction does not almost decrease during electrolysis and the deposition of high-quality thick-layer coatings (with a thickness of several tens of micrometres) with a satisfactory adhesion to the substrate is possible. This feature is a significant advantage of the investigated systems compared to aqueous Cr(III) based electrolytes, which allow obtaining chromium coatings only of small thickness (up to several micrometres).

It was stated that the low-temperature eutectics based on chromium(III)-choline chloride mixtures without the addition of extra water do not seem to be promising for the practical use due to an extremely high ohmic component of the voltage drop resulted from the high viscosities of the electrolytes and their relatively low conductivity. The introduction of water, as a special donor of hydrogen bonding, allows flexibly affecting the physical and chemical properties of the electrolytes.

It was determined that the addition of water in the amount of  $x \leq 18$  to the investigated ionic liquids, on the one hand, has a positive effect on the increase of the conductivity of the system, and on the other hand, leads to a sharp drop of the current efficiency of chromium electrodeposition and the deterioration of the coatings appearance. Therefore, the electrodeposition of the coatings should be carried out at a certain "intermediate" content of water ( $x = 15$ ). In this case, to obtain high-quality bright chromium deposits, it is more appropriate to use the

ratio between choline chloride and chromium(III) chloride equals to 2,5ChCl:1CrCl<sub>3</sub> that deviates from the eutectic composition.

The resulting electrodeposits are uniform and bright with a spheroidal type of surface morphology. They are characterized by a satisfactory adhesion to the substrate and their microhardness is ca. 550-670 kg/mm<sup>2</sup>.

Since chromium coatings are usually used in very aggressive environments, the protective ability and corrosion properties of chromium-carbon coatings deposited from ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride and additional water were investigated.

It was found that there is no region of active dissolution of chromium-carbon coatings deposited from the electrolyte based on DES, and the open circuit potential is shifted toward more positive values, which indicates an increased resistance of the obtained coatings to anodic dissolution and corrosion as compared with Cr deposited from an hexavalent chromium electrolyte. This particular behaviour is likely due to the incorporation of carbon into the coating.

Using the methods of linear voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, it was established that the protective properties non-monotonously change with increasing thickness of deposit. The highest degree of protection has a 5 microns thickness coating (the degree of protection is 98%). Further growth of the coating thickness, leads to reduce its protective properties, as a result of an increase in the number of surface microdefects.

It was shown that the chromium-carbon coatings obtained from the electrolytes based on DES exhibited enhanced electrocatalytic properties towards the hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline and acidic aqueous media. For example, the exchange current density of the HER occurring on Cr-C coatings in 1 M NaOH solution is more than ten times higher than the corresponding value for "ordinary" chromium deposits. It was determined that the improvement in the catalytic properties of Cr-C coatings is associated with a true electrocatalytic effect rather than with an increase in the surface area of the electrode. At the same time,

the mechanism of the electrode process remains unchanged (the rate-determining step is a charge transfer).

Thus, the main features of electrodeposition of chromium-carbon coatings from electrolytes based on ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride and a certain amount of additional water have been established in the thesis. The complex of experimental data is a scientific basis of new highly effective, environmentally safe technologies of electrochemical synthesis of hard, corrosion-resistant, protective and electrocatalytic chromium-carbon coatings.

Keywords: electrodeposition, chromium, chromium-carbon coatings, choline chloride, chromium(III) chloride, ionic liquids, deep eutectic solvents, functional properties.

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	11
ВСТУП	18
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>Літературний огляд</b>	23
1.1 Іонні рідини та низькотемпературні евтектичні розчинники: склад, класифікація, фізико-хімічні властивості та використання	23
1.2 Електроосадження хрому з низькотемпературних евтектичних розчинників	37
1.3 Постановка задачі дослідження	44
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>Методика досліджень</b>	46
2.1 Приготування електролітів	46
2.2 Фізико-хімічні властивості електролітів	46
2.3 Електрохімічні вимірювання	47
2.4 Склад, мікроструктура та механіко-експлуатаційні-властивості покриттів	49
<b>РОЗДІЛ 3</b>	
<b>Фізико-хімічні властивості низькотемпературних евтектичних розчинників, що містять іони Cr(III)</b>	51
Висновки до розділу 3	77
<b>РОЗДІЛ 4</b>	
<b>Електроосадження покриттів з низькотемпературних евтектичних розчинників, що містять іони Cr(III)</b>	78
4.1 Електродні процеси	78
4.2 Електроосадження покриттів	87
4.2.1 Електроосадження з електролітів складу $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$	87



4.2.2 Електроосадження з електролітів складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$	91
Висновки до розділу 4	99
<b>РОЗДІЛ 5</b>	
<b>Корозійно-електрохімічна поведінка та захисні властивості хром-карбонівих покриттів</b>	101
Висновки до розділу 5	113
<b>РОЗДІЛ 6</b>	
<b>Електрокаталітичні властивості хром-карбонівих покриттів стосовно реакції електровиділення водню</b>	114
Висновки до розділу 6	123
<b>ВИСНОВКИ</b>	124
Список використаних джерел	126
Додаток А	154
Додаток Б	155

## ВСТУП

### Актуальність теми

Створення нових екологічно безпечних процесів електроосадження покриттів з електрохімічних систем, що містять іони Cr(III), як альтернативи традиційним технологіям на основі токсичного шестивалентного хрому, є одним із пріоритетних напрямів сучасної електрохімії. Певний прогрес, досягнутий при використанні водних електролітів на основі Cr(III), обмежений специфічними хімічними та електрохімічними властивостями таких систем, і подальший поступ у цьому напрямку можливий при переході до неводних електролітів.

Серед останніх найбільш привабливими є так звані низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES), що розглядаються як нове покоління дешевих та екологічно безпечних іонних рідин з низкою практично корисних властивостей. Наразі у літературі показана можливість використання DES, що містять сполуки Cr(III), для електроосадження покриттів.

Однак, залишається практично не з'ясованим широке коло питань, пов'язаних з визначенням комплексу фізико-хімічних характеристик DES і закономірностей електрохімічного синтезу покриттів. Тому робота, спрямована на встановлення низки фізико-хімічних властивостей DES, що містять іони Cr(III), та виявлення впливу різних факторів на електроосадження покриттів, їх склад, мікроструктуру та властивості, очевидно є актуальною.

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Електрохімічний синтез багатокomпонентних

наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання", номер держреєстрації 0115U003161 (2015-2017 рр.); "Фундаментальні засади електрохімічних процесів осадження і обробки металів у електролітах на основі низькотемпературних евтектичних розчинників", номер держреєстрації 0118U003398 (2018-2020 рр.).

### **Мета і задачі дослідження**

#### *Мета дослідження:*

встановлення впливу різних чинників на комплекс фізико-хімічних параметрів іонних рідин, що складаються з хром(III) хлориду, холін хлориду і води, та визначення основних закономірностей електрохімічного синтезу покриттів з цих систем.

#### *Задачі дослідження:*

- встановити вплив складу електроліту і температури на густина, поверхневий натяг, в'язкість та електропровідність сумішей; визначити особливості механізму перенесення заряду та маси в цих електролітах;
- виявити вплив складу електроліту та режимів електролізу на вихід за струмом електроосадження хрому, а також хімічний склад, мікроструктуру, морфологію поверхні гальванопокриттів;
- оцінити корозійну стійкість, захисні та електрокаталітичні властивості отриманих гальваноосадів.

#### *Об'єкт дослідження:*

електроосадження покриттів на основі хрому з електролітів, що містять сполуки Cr(III).

#### *Предмет дослідження:*

фізико-хімічні властивості електролітів на основі DES, що складаються з хром(III) хлориду, холін хлориду та води; кінетичні закономірності

електроосадження покриттів на основі хрому; корозійно-електрохімічні, захисні та електрокаталітичні характеристики гальваноосадів.

*Методи дослідження:*

віскозиметрія, кондуктометрія, тензометрія, пікнометрія (для визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин); вольтамперометрія, спектроскопія електродного імпедансу (для вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, редоксиметрія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (для визначення хімічного складу покриттів); сканувальна електронна мікроскопія, рентгенодифракційний метод (для характеристики морфології, мікроструктури та складу покриттів); випробування на твердість за Віккерсом (для визначення мікротвердості покриттів).

**Наукова новизна одержаних результатів**

У роботі вперше отримано комплекс систематичних експериментальних даних про вплив різних факторів на фізико-хімічні характеристики електролітів та процес електроосадження хрому з іонної рідини, на основі хром(III) хлориду та холін хлориду, що дозволило:

– встановити вплив води на фізико-хімічні властивості електролітів та довести, що у системах дослідженого складу при додаванні води зберігається дірковий механізм перенесення, притаманний іонним рідинам;

– показати, що спільно зі ступінчастим відновленням іонів Cr(III) на катоді відбувається включення Карбону до складу осаду, що приводить до формування хром-карбонівих гальванопокриттів;

– виявити, що за певних умов електролізу можливе отримання товстошарових, добре зчеплених з основою металевих осадів з високим виходом за струмом (~40-50%);

– показати немонотонну залежність захисних властивостей хром-карбоневих покриттів від їх товщини, що є результатом змінення ступеня дефектності морфології поверхні;

– виявити електрокаталітичну активність хром-карбоневих гальванопокриттів, отриманих з електролітів на основі DES, стосовно реакції виділення водню у лужному та кислому середовищах.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Встановлені умови одержання високоякісних товстошарових, корозійностійких, захисних та електрокаталітичних покриттів на основі хрому можуть стати науковою основою нових високоефективних, екологічно безпечних гальванотехнологій.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та обговоренні результатів досліджень. Внесок автора в публікаціях, виконаних у співавторстві, полягає у виконанні основної частини експерименту, обробці отриманих даних і участі в написанні статей. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Проценком В. С. та д.х.н., проф. Даниловим Ф. Й.

Автор висловлює подяку н.с. Торопіну М. В. (ДВНЗ УДХТУ) за допомогу у синтезі та очищенні реактивів, д.т.н. Корнію С. А. (Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України) за проведення досліджень методами сканувальної електронної мікроскопії і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, к.ф.-м.н. Баскевичу О. С. (ДВНЗ УДХТУ) за здійснення рентгенофазового аналізу.

### **Апробація результатів дисертації**

Результати дисертаційної роботи було представлено на II Всеукраїнській науково-практичній конференції "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології" (Київ, 2016 р.); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів та молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення" (Вінниця, 2016 р.); I Всеукраїнській науковій конференції "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів" (Дніпро, 2017 р.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції "Хімія та сучасні технології" (Дніпро, 2017 р.); II Всеукраїнській науковій конференції "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів" (Дніпро, 2018 р.); VIII Українському з'їзді з електрохімії (Львів, 2018 р.); XIV Міжнародній конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Корозія-2018» (Львів, 2018 р.), III Всеукраїнській науково-практичній конференції "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології" (Київ, 2018).

### **Публікації**

Наукові результати дисертації викладено у 20 друкованих роботах, серед них: 3 розділи у колективних монографіях; 10 статей у спеціалізованих наукових журналах, з яких 8 проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus та 1 стаття у науковому фаховому виданні України, 7 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій.

### **Структура і обсяг дисертації**

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (224 найменування), двох додатків (А, Б) на 5 сторінках, містить 34 рисунка, 14 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 158 сторінок, з яких 110 сторінок основного тексту.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Іонні рідини та низькотемпературні евтектичні розчинники: склад, класифікація, фізико-хімічні властивості та використання

Різноманітні практично важливі електрохімічні процеси, серед них і електроосадження металевих покриттів, можуть бути реалізовані з використанням як "звичайних" водних, так і неводних електролітів (на основі органічних розчинників, високотемпературних розплавів та низькотемпературних іонних рідин). Хоча саме водні електроліти найбільш широко розповсюджені у промисловості, все ж вони мають певні недоліки, такі, наприклад, як складність осадження деяких електронегативних металів, одночасне протікання реакції електровиділення водню, що зменшує вихід за струмом реакції електроосадження та погіршує властивості осадів, тощо. Тому використання неводних розчинів привертає все більшу увагу дослідників [1, 2].

Серед неводних електрохімічних систем особливе місце займають так звані іонні рідини (англійською "ionic liquids", IL) [3-8]. Їх синтезу, фізико-хімічним властивостям та використанню у різноманітних процесах та технологіях присвячений ряд оглядових публікацій [9-12]. Перспективи використання IL для електроосадження металевих покриттів визначаються низкою їх переваг у порівнянні з іншими системами. Так, для них притаманні широкі "електрохімічні вікна" (тобто, широкі інтервали електродних потенціалів, за яких вони не розкладаються електрохімічно), що вигідно відрізняє їх від водних систем. Окрім того, на відміну від багатьох органічних розчинників, IL є нелеткими і непальними, вони відзначаються відносно високими електропровідностями та розчинністю солей багатьох металів.

Іонними рідинами у широкому розумінні цього терміну називають рідкофазні системи, які складаються виключно з іонів [13]. Прикладом може бути розплавлений натрій хлорид при температурі вище 800°C. Але системи такого типу частіше називають високотемпературними розплавами, і під терміном "іонні рідини" мають на увазі, насамперед, суміші іонної природи, температура плавлення яких нижча 100°C [14]. Слід зазначити, що величина 100°C (тобто нормальна температура кипіння води) була обрана абсолютно умовно, дуже часто температура плавлення іонних рідин близька до кімнатної. Подібні системи називають ще низькотемпературними іонними рідинами (англійською – "room-temperature ionic liquids").

Напевне, першою описаною у літературі іонною рідиною був синтезований Вальденом у 1914 році етиламмоній нітрат ( $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ ), що плавиться за температури 13–14°C [15]. Однак, на той час ця система не привернула до себе належної уваги. Але вона цілком відповідала тим критеріям, які наразі застосовуються при визначенні системи як ІЛ.

Хронологічно наступними після роботи Вальдена стали дослідження низькотемпературних іонних рідин на основі хлоралюміната [16, 17]. Ці системи склалися з евтектичної суміші твердих алюміній хлориду та N-етилпіридиній броміду, температура плавлення якої становить –40°C.

Іонні рідини на основі хлоралюміната виявилися вельми чутливими до наявності вологи у повітрі через надзвичайно швидкий гідроліз  $\text{AlCl}_3$ . Поглинання вологи цими системами може бути зменшено за рахунок заміни  $\text{AlCl}_3$  на більш стабільні галогеніди металів, такі як  $\text{ZnCl}_2$ , що, тим самим, дозволяє суттєво розширити спектр утворюваних ІЛ [14].

Іонні рідини, утворені з органічних катіонів та  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , іноді відносять до першого покоління іонних рідин [10]. Цей клас іонних рідин знаходиться у рідкому стані при відносно низьких температурах через утворення об'ємного катіона на кшталт хлоралюміната або хлорцинката в суміші евтектичного складу.



Друге покоління іонних рідин – це такі, що повністю складаються з дискретних іонів, а не з евтектичної суміші комплексних іонів, як це характерно для іонних рідин першого покоління [10]. Вони складаються з об'ємного органічного катіону, наприклад, імідазолію, піридинію, їх численних похідних, та неорганічного аніону, такого як  $\text{BF}_4^-$  або  $\text{PF}_6^-$  тощо. Перевагою цих систем є вельми широкі "електрохімічні вікна", що дозволяє у випадку процесів електроосадження отримувати менш благородні метали, недоступні навіть з хлоралюмінатних рідин [18].

Очевидно, що згадані вище іонні рідини можуть розглядатися як універсальні розчинники із властивостями, які легко і гнучко налаштовуються для конкретних цілей і задач [19]. Однак, суттєвими недоліками цих систем є нестабільність і чутливість до контакту з вологою та атмосферою, а також висока вартість [9].

Зазначимо, що синтезу, властивостям та використанню іонних рідин другого покоління (з дискретними іонами) присвячено багато публікацій, серед них і оглядового характеру [3, 20–24]. У даній роботі вони детально розглядатися не будуть.

Останніми роками були розроблені так звані низькотемпературні евтектичні розчинники (англійською "deep eutectic solvents, DES"), що визнані аналогами іонних рідин, оскільки вони мають багато спільних з ІЛ характеристик і властивостей [14].

Основоположником наукового напрямку, пов'язаного з дослідженням низькотемпературних евтектичних розчинників, є проф. Ебботт (A.P. Abbott), перша стаття якого зі співавторами, присвячена даній тематиці, була опублікована в 2001 році [25].

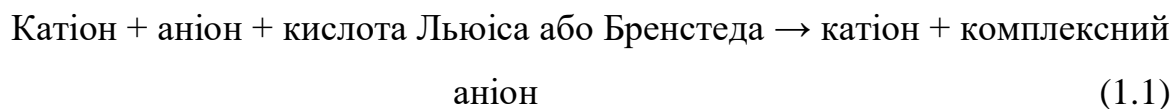
DES є системами, утвореними з евтектичної суміші кислоти і основи Льюїса або Бренстеда, яка може містити різні за природою аніонні і (або) катіонні частки (у той же час, "звичайні" ІЛ формуються з систем, що складаються з одного типу дискретного аніона і катіона) [19]. Отже, DES можна розглядати у контексті подальшого розвитку ідеї, заснованої на

синтезі іонних рідин з евтектичних сумішей, що уперше була реалізована на прикладі згаданих вище систем на основі хлоралюміната (тобто ІІ першого покоління).

DES містять великі, несиметричні іони, і для них притаманна низька енергія кристалічної решітки, тому для них характерні низькі температури плавлення. DES зазвичай отримують шляхом комплексоутворення солі четвертинного амонію з солями металів або так званим донором водневого зв'язку. Делокалізація заряду, що відбувається у результаті утворення водневого зв'язку між, наприклад, іонами галогеніда і донором водневого зв'язку, приводить до зменшення температури плавлення суміші у порівнянні з температурами плавлення окремих компонентів [25]. У піонерському дослідженні 2001 року Ебботт та співавтори [25] нагрівали низку сумішей солей четвертинного амонію з  $ZnCl_2$  і вимірювали точки замерзання отриманих рідин. Було виявлено, що найнижча температура плавлення (23-25°C) отримана, коли як сіль четвертинної амонієвої основи використовували холін хлорид.

Ці рідини були названі низькотемпературними евтектичними розчинниками, щоб відрізнити їх від іонних рідин, які містять тільки окремі (дискретні) іони. Термін DES відноситься до рідин, з евтектичним складом сумішей, тобто до мольного співвідношення компонентів, яке дає найнижчу температуру плавлення. Часто термін DES поширюють і на бінарні суміші зі складом, що відхиляється від евтектичного.

Умовна реакційна схема утворення DES може бути надана у наступному вигляді [19]:



Хімічний склад низькотемпературних евтектичних розчинників може бути описаний наступною загальною умовною формулою [26]:



де  $\text{Cat}^+$  – в принципі будь-який катіон амонію, фосфонію або сульфонію;  $\text{X}^-$  – основа Льюїса (як правило, галогенід аніон);  $z$  – число молекул  $\text{Y}$ , які взаємодіють з аніоном.

Між аніоном  $\text{X}^-$  і кислотою Льюїса або Бренстеда  $\text{Y}$  можуть утворюватися різні види комплексних аніонів. У переважній більшості досліджень використовуються системи на основі холін хлориду ( $\text{НОС}_2\text{Н}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ,  $\text{ChCl}$ ), тобто в яких  $\text{Cat}^+$  – це катіон холіну, а  $\text{Y}$  – хлорид іон. Така велика увага саме до систем на основі холін хлориду пов'язана з тим, що ця сполука є широко розповсюдженою, вона дешева і легкодоступна, а також нетоксична. Холін хлорид відносять до вітамінів групи В ( $\text{B}_4$ ) і у великих масштабах використовують як кормову добавку у тваринництві.

DES класифікуються на чотири умовні групи залежно від характеру використовуваного комплексоутворювача (табл. 1.1) [19].

Таблиця 1.1

Класифікація різних типів DES (згідно з даними [19])

Умовний номер DES	Загальна формула	Пояснення позначень
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRA}$	$\text{A} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$
IV	$\text{MCl}_x + \text{RA} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RA} + \text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M} = \text{Al, Zn, Cr};$ $\text{A} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Серед DES, що утворені галогенідами металів та четвертинною амонійною сіллю (тип I), добре відомим представником є система метал галогенід + сіль імідазолію. Прикладами евтектик типу I є давно відомий

розплав хлоралюмінату з сіллю імідазолію та іонні рідини, утворені солями імідазолію з різними негідратованими галогенідами металів, включаючи  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$  і  $\text{SnCl}_4$  [27]. Однак номенклатура негідратованих галогенідів металів, які мають відповідну низьку температуру плавлення для утворення DES типу I, обмежена.

Проте спектр низькотемпературних евтектичних розчинників можна збільшити, використовуючи гідратовані галогеніди металів і холін хлорид, такі суміші відносять до типу II DES (табл. 1.1). Відносно низька вартість і доступність багатьох гідратованих солей металів в поєднанні з їх невисокою чутливістю до повітря чи вологи робить їх прийнятними при використанні в великомасштабних промислових процесах. Тому дослідженню цих систем у літературі присвячена велика кількість публікацій.

Евтектики типу III, утворені з хлориду холіну і донорів водневого зв'язку, представляють інтерес через їх здатність розчиняти широкий спектр сполук різних металів, включаючи хлориди і оксиди [28]. Напевне, використання терміну DES є найбільш виправданим саме стосовно цих рідких сумішей, оскільки вони можуть бути використані саме як розчинники ("solvents"). На сьогоднішній день запропоновано ряд донорів водневого зв'язку для утворення низькотемпературних евтектичних розчинників з використанням амідів, карбонових кислот і спиртів. Ці іонні рідини прості в приготуванні і не вступають у взаємодію з водою, багато з них є малотоксичними, піддаються біологічному розкладу і відносно маловартісні. Найвідомішими представниками низькотемпературних евтектичних розчинників третього типу є так звані "reline", "ethaline" та "gliceline", що являють собою евтектичні суміші холін хлориду та карбаміду, етиленгліколю та гліцерину, відповідно, при молярному співвідношенні компонентів  $1\text{ChCl}:2\text{HBD}$  (де HBD – донор водневого зв'язку, (hydrogen bond donor), тобто карбамід, етиленгліколь або гліцерин, відповідно). Температури

замерзання цих сумішей набагато нижчі, ніж окремих компонентів, з яких вони складаються (табл. 1.2) [19, 29].

Таблиця 1.2

Температури плавлення окремих представників DES та їх  
індивідуальних компонентів [19, 29]

Речовина	Температура плавлення, °C	Евтектична суміш	Температура плавлення, °C
Холін хлорид	+303		
Карбамід	+134	Reline (ChCl:карбамід =1:2 (мол.))	+12
Етиленгліколь	-12,9	Ethaline (ChCl:етиленгліколь=1:2 (мол.))	-66
Гліцерин	+17,8	Gliceline (ChCl:гліцерин =1:2 (мол.))	-40

Особливістю четвертого типу DES (табл. 1.1) є неорганічна природа катіона  $Cat^+$  (алюміній, цинк, хром(III)), що відрізняє ці суміші від трьох попередніх, у яких катіон є органічним. Неорганічні катіони, зазвичай, не схильні до утворення DES через високу густину заряду; однак, було показано, що суміші окремих галогенідів металів з карбамідом можуть утворювати евтектики з температурою плавлення  $<150^\circ\text{C}$ . Так, було показано, що  $ZnCl_2$  утворює евтектики з карбамідом, ацетамідом, етиленгліколем і 1,6-гександіолом [26]. Також, евтектична суміш четвертого типу DES формується з карбаміду та хром(III) хлориду гексагідрату (при молярному співвідношенні компонентів 1:2, відповідно) [30].

Як і для "традиційних" IL, для низькотемпературних евтектичних розчинників притаманні такі корисні властивості, як нелеткість, непальність, широке "електрохімічне вікно", відносно високі плинність і електропровідність (у порівнянні з органічними розчинниками). У той же час, для DES характерна низка особливих властивостей, які вигідно

відрізняють їх від інших ІЛ: вони дешеві й легкодоступні, надзвичайно прості в приготуванні (увесь "синтез" полягає у змішуванні компонентів при нагріванні). Крім того, як зазначено вище, DES III типу легко розчиняють оксиди й солі багатьох металів, нерозчинні чи малорозчинні в інших розчинниках, в тому числі, і в воді [31]. Цей комплекс цінних властивостей DES дозволяє розраховувати на можливість їх використання в різних процесах і технологіях [14,19, 32-34].

Слід зазначити, що використання низькотемпературних евтектичних розчинників в деяких випадках обмежене, через досить високу величину в'язкості і, таким чином, низьку електропровідність, порівняно з водними електролітами [19].

Було показано, що фізико-хімічні й експлуатаційні характеристики деяких електрохімічних систем на основі DES можна суттєво покращити шляхом введення до їх складу певної кількості води [9, 35-43]. У цьому контексті молекули води, додані до DES, можна розглядати як особливий донор водневого зв'язку.

Слід вказати, що спочатку добавки і навіть домішки води вважалася неприйнятними і небажаними, особливо з огляду на вплив на їх властивості. Однак пізніше було показано, що додавання води до ІЛ є ефективним способом модифікації властивостей цих систем [9].

Так, у роботі [35] був досліджений вплив води на властивості іонних рідин на основі імідазолію. Показано, що додаткова вода значно змінює фізико-хімічні властивості іонних рідин, зокрема, сприяє зниженню їх в'язкості. Структурні зміни в сумішах води з іонними рідинами свідчать про можливе утворення водневого зв'язку за участю молекул води.

Авторами [36] досліджено вплив води на властивості DES, що складається з холін хлориду та карбаміду (тобто, *reline*) та на взаємодію мікрочастинок в цій іонній рідині. Зі збільшенням вмісту води спостерігались помірні зміни значень густини, швидкості розповсюдження звуку, показника заломлення та рН. У той же час, додавання води до *reline* приводить до

значних змін так званих транспортних властивостей – в'язкості та електропровідності (автори характеризують ці зміни як експоненційні). Квантово-хімічні розрахунки міжмолекулярних взаємодій показали, що в *reline* без доданої води серед різних типів міжчасткових взаємодій переважає взаємодія аніону ( $\text{Cl}^-$ ) з молекулами карбаміду, що і є відповідальним за зниження температури плавлення. При введенні води молекули останньої переважно сольватують аніони (сольватація катіонів холіну та молекул карбаміду є незначною). В залежності від вмісту води в іонній рідині автори [36] виділили три ділянки. Додавання відносно малої кількості води (<5 мас.%) приводить до посилення міжмолекулярних взаємодій типу карбамід-карбамід. При проміжному вмісті води (5–25 мас.%) частинки всіх компонентів *reline* помітно гідратовані, але в основному вода сольватує хлорид-іони. Рухомість аніонів молекул карбаміду все ще невисока і фізико-хімічні властивості при збільшенні концентрації води змінюються поступово. Нарешті, при значному вмісті води (>25 мас.%) молекули карбаміду і аніони практично не взаємодіють між собою, стають вельми рухливими і фізико-хімічні властивості (насамперед, в'язкість та електропровідність) починають дуже сильно змінюватися [36].

Подібні результати були отримані в роботі [37], в якій визначався вплив води на властивості трьох низькотемпературних евтектичних розчинників: *reline*, *ethaline* та *glyceline*. Були охарактеризовані міжмолекулярні взаємодії в цих типах DES. Показано, що при незначному вмісті води (<30 мол.% або <5 мас.%), молекули води входять до сольватних оболонок компонентів DES але слабо впливають на відносний розподіл та енергетику парних взаємодій між катіонами холіну, аніонами хлориду та молекулами карбаміду. Тому додавання води у вказаних концентраціях слабо впливає на дифузію частинок. Однак, при високому вмісті води (>50 мол.%) молекули води суттєво руйнують міжмолекулярні взаємодії у вихідному DES, і властивості рідини та швидкість дифузії частинок різко змінюються.

Автори [38] дослідили вплив води на густину та в'язкість бінарних систем, що складаються з води та холін карбоксилатів (холін лактату [Ch][Prop], холін пропаноату [Ch][Prop] або холін малонату [Ch][Mal]). Зроблено висновок про переважну взаємодію води з аніонами іонної рідини. Додавання води до всіх трьох DES мало наслідком зниження в'язкості системи. Стосовно густини сумішей, то для систем [Ch][Mal] та [Ch][Lac] вона знижується при зростанні концентрації  $H_2O$ , тоді як для [Ch][Prop] було зафіксоване аномальне зростання густини при додаванні води у інтервалі її мольної частки до 0,6. Така аномалія може бути пов'язаною з орієнтацією алкільних замісників через утворення наноструктур [38].

В роботі [39] були виміряні величини густини та динамічної в'язкості сумішей *geline* та води в температурному діапазоні від 293,15 К до 363,15 К. Встановлено, що густина зменшується зі збільшенням температури за квадратичним законом. Було визначено, що парціальні молярні об'єми водних сумішей *geline* за усіх температур та при будь-якому складі є від'ємними.

Авторами [40] було досліджено вплив води на наноструктуру комплексів холін хлориду з гліцерином методом розрахунку молекулярної динаміки. Результати моделювання вказують на двоїсту роль води при взаємодії  $ChCl$  з гліцерином. З'ясовано, що додавання води зменшує кількість супрамолекулярних комплексів складу холін-хлорид-гліцерин, а також кількість водневих зв'язків між катіоном холіну та молекулами гліцерину, тобто фактично руйнує зв'язки у системі. У той же час, молекули води можуть безпосередньо зв'язувати катіони холіну та аніони хлориду, тобто проявляти структуроутворюючу дію. Частка катіонів холіну, що зв'язана з гліцерином через молекули води, досягає 19,8%, коли вміст води становить 35,8% [40].

Авторами [41] був досліджений вплив води на фізико-хімічні властивості іонної рідини, що містить холін хлорид та карбамід, та на процес електроосадження нікелю з електроліту на її основі. Спостерігається значне



поглинання води з вологої атмосфери (до 40 мас.%), коли *geline* знаходиться у контакті з атмосферою протягом 65 днів. Шляхом нагрівання можливе практично повне видалення води з іонної рідини. Як і у попередніх роботах, встановлено, що вода значно зменшує в'язкість та підвищує електропровідність. Вельми широке "електрохімічне вікно" зберігається, коли вміст води не перевищує ~6 мас.%. Показано, що вода може зв'язуватися з карбамідом з утворенням міцних водневих зв'язків. Показана можливість отримання компактних, однорідних та корозійностійких нікелевих осадів [41].

Вивчено [42] вплив добавки води на фізико-хімічні властивості рідкої суміші, яка містить холін хлорид, етиленгліколь, нікель(II) хлорид та  $H_2O$  в молярному співвідношенні 1:2:1:x (тобто *ethaline* +  $NiCl_2$  +  $xH_2O$ , де x був рівним 6, 9, 12 або 18). Показано, що збільшення вмісту води приводить до зменшення густини, в'язкості та поверхневого натягу, та до збільшення електропровідності [42]. Встановлено, що адсорбція молекул води на поверхні гідрофільного нікелю приводить до певного гальмування електрохімічного відновлення іонів Ni(II).

Таким чином, введення певної кількості води до DES суттєво впливає на міжмолекулярні взаємодії у системі, що може сприятливо відбитися на комплексі фізико-хімічних характеристик даних систем у контексті їх потенційного практичного використання.

Як зазначено вище, низькотемпературні евтектичні розчинники є перспективним і корисними для широкого спектру застосувань. Наприклад, DES типу III мають здатність розчиняти солі і оксиди металів у вельми високих концентраціях, що дозволяє використовувати їх для електроекстракції металів [21, 29, 44]. Подібно іонним рідинам з дискретними іонами DES використовуються як розчинники для органічного [45, 46] та неорганічного [47-50] синтезу. Низькотемпературні евтектичні розчинники також були використані як середовище для біокаталізу [51, 52] та в галузі екстракції [53-55].

Але, напевне, найбільша кількість застосувань низькотемпературних евтектичних розчинників запропонована саме в галузі електрохімії, головним чином, для електроосадження металів [14, 16, 17, 19-24, 33, 34, 42, 43, 56-62].

Оскільки для більшості DES "електрохімічне вікно" становить близько 3 В, то це розширює спектр металів, які можливо отримати електролізом з цих систем. З низькотемпературних евтектичних розчинників осаджуються Al [17, 63], Zn [64, 65], Cr [30, 43, 66-70], Fe [71], Co [72], Ni [73-75], Sn [76], Cu [77-81], Ag [82].

За допомогою DES можна отримати метали, які неможливо осадити з водних розчинів. У вже згаданій вище роботі [17], напевне, уперше була показана можливість електроосадження алюмінію з низькоплавкої іонної евтектики, що складалася зі суміші алюміній хлориду та етилпіридиній броміду. Але такі системи надзвичайно чутливі навіть до незначних домішок води і вимагають експлуатації в умовах інертної атмосфери, ретельно очищеної від вологи та повітря.

У роботі [63] показана можливість електроосадження алюмінію з низькотемпературних евтектичних розчинників на основі холін хлориду, карбаміду та алюміній(III) хлориду. Показано, що електрохімічна нуклеація алюмінію з DES на склоподібному вуглецевому електроді лімітується стадією дифузії. Був оцінений коефіцієнт дифузії Al(III) у середовищі DES, що дорівнює  $4,24 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  при 25°C. Запропонована кінетична модель процесу нуклеації алюмінію, що враховує два внески до загальної густини струму: перший з них пов'язаний з 3D-нуклеацією та лімітованим дифузійним ростом шару алюмінію, а другий визначається реакцією відновлення води на утворюваних поверхнях зародків Al. Крім того, відновлення залишкової води на утворюваних поверхнях зародків призводить до утворення гідроксиду алюмінію, який пасивує свіжоутворену поверхню алюмінію. Отже, в даному випадку, наявність домішок води у системі на основі DES є небажаною.

У роботі [71] описано результати дослідження процесу електроосадження заліза із електроліту на основі ethaline, що містить

розчинену сіль  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Було показано, що рівномірні залізні покриття з виходом за струмом, що наближається до 100%, осаджуються при температурах, близьких до 70–110°C. Встановлено, що залізні покриття, осаджені з DES, проявляють більшу спонтанну намагніченість та намагніченість насичення, аніж металургійне залізо.

В роботі [74] проведене порівняння властивостей нікелевих осадів, отриманих з водних розчинів та DES. Показано, що їх можна отримувати як з водних, так і з неводних розчинів, незважаючи на значні відмінності у значеннях в'язкості та електропровідності електролітів. Проте, морфологія та структура осадів, отриманих з іонних рідин, помітно відрізняються від тих, що осаджуються з водного електроліту Уоттса. Так, гальваноосади нікелю з електроліту на основі DES мають нанокристалічну структуру, тоді як з водних розчинів – мікрокристалічну. Слід відмітити, що нікелевим гальваноосадам, отриманим з низькотемпературних евтектичних розчинників, притаманна значно більша мікротвердість, порівняно з покриттями, отриманими у водних розчинах (зростання більш, ніж на 100 HV).

Авторами [76] було вивчено закономірності електроосадження олова з низькотемпературного евтектичного розчинника на основі ethaline без інших органічних добавок. Були отримані гладенькі рівномірні осади на сталевій основі при густині струму  $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  та температурі 25°C. Визначено, що швидкість електроосадження олова становить 0,1 мкм/хв, а вихід за струмом реакції електроосадження металу становить 84%. З електроліту дослідженого складу навіть без спеціальних органічних ПАР утворюються нанокристалічні покриття олова (розмір кристалітів приблизно 62 нм) [76].

Охарактеризовано процес електроосадження міді з евтектичної суміші, що містить холін хлорид та карбамід [80]. Електрохімічне відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  вивчалось методом циклічної вольтамперометрії, а процес нуклеації – потенціостатичним методом. Для порівняння аналогічні експерименти проводились у водному розчині з надлишком хлорид-іонів. У водному

середовищі діапазон потенціалів, в якому відбуваються електрохімічні процеси, розташовується в більш позитивній області, порівняно з DES. Встановлено, що використання DES як розчинника сповільнює процес нуклеації міді. При більш високих температурах і концентраціях купрум(II) хлориду процеси, що відбуваються в низькотемпературному евтектичному розчиннику, значно прискорюються, і їх швидкість досягає практично таких же значень, як і у водних розчинах. Результати досліджень методом SEM вказують на те, що поверхня осадів, електроосаджених з DES, має більш дрібнозернисту структуру у порівнянні з водними розчинами [80].

В роботі [82] порівняно процес електроосадження Ag з низькотемпературного евтектичного розчинника (reline) та водних розчинів, що містять  $\text{Cl}^-$  іони. За допомогою хроноамперометрії та вольтамперометрії було показано, що процес нуклеації лімітується дифузією. Крім того, процес електроосадження Ag в DES протікає з меншими швидкостями, а робочі густини струму є нижчими, порівняно з водними розчинами. Показано, що хлорид-іони сповільнюють процес розряду іонів аргентуму в низькотемпературних евтектичних розчинниках (як і у водних розчинах).

Закономірності кінетики електроосадження цинку з електроліту на основі ethaline було досліджено методами циклічної вольтамперометрії та обертового дискового електроду [64]. Виявлено, що в електрохімічному процесі беруть участь інтермедіати – комплекси іонів  $\text{Zn(II)}$  з депротонованою формою етиленгліколю.

У циклі досліджень, виконаних Сан (Sun) та співавторами, детально висвітлені процеси електроосадження сплавів цинку з Cu [83], Cd [84], Sn [85], Co [86], Fe [87], Pt [88], Au [89], Ag [90]. Більшість рідин, що були використані для електроосадження, належать до евтектик типу I. Електроосадження сплаву Zn-Sn також було успішно проведено з низькотемпературних евтектичних розчинників на основі сумішей холін хлориду та етиленгліколю або карбаміду. Було показано, що морфологія та склад покриттів можуть відрізнятися залежно від вибору типу іонної рідини

[62]. Показано, що можливим є також електрохімічне осадження Zn-Mn покриттів з DES, що містить борну кислоту [91]. Корозійні дослідження показали, що всі зразки Zn-Mn схильні до пасивації і мають вищу корозійну стійкість, у порівнянні з тими, що отримані з водних розчинів.

Таким чином, навіть з наведеного короткого огляду публікацій про закономірності електрокристалізації в DES, який не претендує на повноту і вичерпність, можна зробити висновок про те, що низькотемпературні евтектичні розчинники є вельми перспективними для електроосадження різноманітних металів та сплавів.

## 1.2 Електроосадження хрому з низькотемпературних евтектичних розчинників

Як зазначено вище, електроліти на основі DES можуть бути успішно використані для створення на їх основі нових високоефективних процесів електроосадження металів і сплавів. Серед великої кількості металів, які можна отримати методом електрохімічного осадження, хром обіймає особливе місце. Це пов'язано з його особливими і практично важливими властивостями [92].

Хромові гальваноосади, як правило, мають високу зносостійкість, а також низький коефіцієнт тертя в контактуючих парах різних машин і механізмів, що дозволяє використовувати їх при виготовленні валів, поршневих кілець і ряду подібних виробів. Покриття на основі хрому характеризуються високою мікротвердістю, яка за значенням переважає інші метали та сплави [92-94].

Завдяки яскраво вираженій схильності до пасивації в різних агресивних середовищах, хром, незважаючи на досить негативний електродний потенціал ( $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -0,74 \text{ В}$ ), проявляє високу корозійну стійкість. Для блискучих хромових осадів також характерна висока відбивна здатність, що

зберігається протягом тривалого часу в ході експлуатації, та забезпечує можливість їх використання в декоративних цілях [92-94].

Для електролітичного покриття хромом, як правило, використовуються хромовоокислі електроліти, що містять  $100\div 250$  г/дм<sup>3</sup> хромового ангідриду [92-94]. Однак експлуатація традиційних електролітів хромування є небезпечною для навколишнього середовища та обслуговуючого персоналу через надзвичайну токсичність солей шестивалентного хрому. Тому застосування промислових технологій на основі солей хрому(VI) обмежена нормативно-правовими актами Європейського Союзу, США, Японії та інших промислово розвинених країн (наприклад, директивою Restriction of Hazardous Substances (RoHS) під номером 2002/95/EC, що вступила в дію на території Європейського Союзу з липня 2006 року).

Окрім того, характеристики процесу електроосадження з електролітів на основі Cr(VI) дуже незадовільні: низький вихід за струмом реакції електроосадження хрому (10–13%), низька покривельна здатність, досить високі робочі інтервали густин струму електроосадження, висока агресивність середовища до конструкційних матеріалів, складнощі при електроосадженні сплавів тощо [92-94].

Зважаючи на вищезазначене, актуальною задачею є заміна традиційних хромовоокислих електролітів хромування на електроліти на основі сполук хрому(III). Поряд з екологічними аспектами, технології нанесення гальванічних покриттів з водних розчинів на основі сполук Cr(III) мають ряд інших переваг: вони менш енергоємні і більш продуктивні, а також дозволяють отримувати сплави з багатьма металами [95-97] та композитні покриття [98, 99], що досить важко зробити при використанні розчинів хромового ангідриду. У літературі охарактеризовані процеси осадження хрому, що базуються, головним чином, на застосуванні слабкоокислих сульфатних і хлоридних водних електролітів на основі сполук тривалентного хрому [100-120].

Незважаючи на низку переваг, характерних для водних розчинів Cr(III), для них притаманні певні недоліки. Так, наприклад, в роботі [121] показано, що хром важко виділити з водного розчину на основі його тривалентних іонів через складну хімію водних розчинів комплексів Cr(III). Формування малорозчинних гідроксидних сполук Cr(III) у приелектродному шарі блокує електродну поверхню, знижує якість утворюваного осаду і, головне, часто унеможлиблює електроосадження товстошарових покриттів (з товщиною більше ~5 мкм). Лише в окремих випадках у вельми обмежених інтервалах режимів електроосадження вдавалося отримати товстошарові (з товщиною кілька десятків і сотень мікрометрів) рівномірні високоякісні осади [113, 116, 117]. Але такі гальванохімічні системи все ж є вкрай недосконалими [114]. Для того щоб подолати ці труднощі, доцільним видається розробка електролітів інших типів і складів, зокрема неводних на основі іонних рідин та низькотемпературних евтектичних розчинників.

Авторами [122-125] було розглянуто основні закономірності електроосадження хрому з іонних рідин на основі солей імідазолію та Cr(III).

В роботі [122] була досліджена низка електролітів, що містили 1-етил-3-метилімідазолій хлорид, 1-бутил-3-метилімідазолій хлорид, 1-гексил-3-метилімідазолій хлорид та хром(III) хлорид. Вивчено деякі фізико-хімічні та електрохімічні властивості цих сумішей. Для зменшення в'язкості до них було запропоновано додавати певну кількість води. Встановлено, що ці іонні рідини можуть бути альтернативою електролітам, що містять Cr(VI), для процесів гальванічного осадження хрому. Показано, що хромові осади складаються на 60-85% з металічного хрому (інше – оксиди нестехіометричного складу (CrO<sub>x</sub>)) [122].

Досліджено механізм електрохімічного відновлення Cr(III) та процесів нуклеації хрому на склоподібному вуглецевому електроді в іонній рідині на основі 1-етил-3-метилімідазолій бісульфату [123]. Згідно з результатами, отриманими методом циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електрохімічного імпедансу, відновлення Cr(III) відбувається у дві стадії:

Cr(III) до Cr(II) та Cr(II) до Cr(0). Було визначено коефіцієнти дифузії Cr(III) у розчині, що становлять  $2,60 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при 303 К і  $15,99 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при 358 К. Показано, що збільшення потенціалу електроосадження, густини струму та температури електроліту приводить до збільшення товщини покриття. На дифрактограмі зразка гальванічного осаду виявлений чіткий пік кристалічного Cr [123].

Авторами [124, 125] досліджено кінетику та механізм електроосадження, а також характер електрокристалізації процесу відновлення  $\text{Cr}^{3+}$  з іонної рідини, що містить 1-бутил-3-метилімідазолій бромід ([BMIM]Br) на склоподібному вуглецевому електроді. Результати, отримані методами циклічної вольтамперометрії, вольтамперометрії лінійної розгортки потенціалу, спектроскопії електрохімічного імпедансу та хронопотенціометрії, показують, що, як і у попередньо описаній системі, відновлення тривалентного хрому відбувається у дві стадії. Перша стадія, що є лімітувальною – незворотний процес утворення Cr(II), причому коефіцієнт дифузії іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у розчині дорівнює  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  (при 358 К). Показано, що найвища корозійна стійкість хромових покриттів спостерігається при більш високих потенціалах. Виявлено, що Cr осадки мають шарувату структуру.

Електроосадженню хрому з систем на основі DES присвячено відносно небагато робіт [30, 43, 66-70].

Авторами [66] було вперше отримано іонну рідину шляхом змішування холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату. Встановлено, що темно-зелена в'язка евтектична суміш утворюється при молярному співвідношенні холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату, рівному 1:2, відповідно. Визначено, що підвищення температури та мольної частки  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в суміші сприяє зниженню в'язкості та збільшенню електропровідності досліджуваних систем. Показано, що електроосадження хрому супроводжується високим виходом за струмом (~90%), а отримані покриття



характеризуються відсутністю тріщин та мають задовільну адгезію до поверхні [66].

В роботі [30] показана можливість отримання рідкої евтектики при змішуванні карбаміду та хром(III) хлориду гексагідрату. Використовуючи EXAFS (англ. "extended X-ray absorption fine structure", метод розширеної тонкої структури рентгенівського спектра поглинання), мас-спектрометрію та УФ-спектроскопію, показано, що Хром присутній переважно у вигляді катіона ( $[\text{CrCl}_2(\text{OD})_4]^+$ ), де OD – "oxygen donor ligands", тобто карбамід або вода. Показано, що електроосадження хрому відбувається з виходом за струмом в інтервалі 65-74%, що значно переважає виходи за струмом у традиційних водних електролітах хромування. Покриття, отримані з евтектичної суміші зазначеного складу, мають мікротвердість  $600 \pm 10$  за шкалою Віккерса [30], що, за думкою авторів, є прийнятним для низки практичних застосувань.

Авторами роботи [69] було розглянуто електроосадження хромових покриттів з евтектичної суміші, що містить у своєму складі хром(III) хлорид гексагідрат, карбамід, а також ацетилацетон та воду як добавки. Було виявлено, що ацетилацетон та вода впливають на шорсткість, морфологію поверхні та мікроструктуру електроосаджених хромових плівок, які отримували на нікелевій підкладці. Спільне використання ацетилацетону та води прискорює нуклеацію на стадії початкового осадження, при цьому шорсткість поверхні плівок помітно зменшується.

У роботі [67] методами циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії охарактеризовано електрохімічну поведінку іонної рідини, яку утворюють холін хлорид та хром(III) хлорид гексагідрат ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) у співвідношенні 2,5:1, що містить 20 мас.% доданої води. Встановлено, що відновлення Cr(III) відбувається у дві стадії: Cr(III) до Cr(II) та Cr(II) до Cr(0). Показано, що за менш від'ємних потенціалів нуклеація лімітується дифузією, за більш від'ємних – лімітувальною стадією є включення в структуру кристалічної решітки адатомів. Із іонної рідини

зазначеного складу можливе отримання блискучих хромових осадів з добрим зчепленням з основою.

Досліджено [70] процес нуклеації хрому на склоподібному вуглецевому електроді з іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , що містяться у низькотемпературному евтектичному розчиннику, який складається з суміші холін хлориду та етиленгліколю (ethaline). Потенціостатичним та потенціодинамічним методами було доведено, що електроосадження хрому відбувається у дві стадії, аналогічно до результатів описаних вище досліджень. З аналізу даних, отриманих потенціостатичним методом, було запропоновано нову кінетичну модель нуклеації та росту кристалів хрому, що враховує стадії процесів адсорбції, дифузії іонів  $\text{Cr(III)}$  до електродної поверхні, електрохімічного розряду, 3D нуклеації та росту кристалів. Встановлено, що наявність домішок води у іонній рідині суттєво впливає на швидкість стадій нуклеації та росту кристалів [70].

Авторами [68] вивчено фізико-хімічні властивості двох типів іонних рідин на основі холін хлориду в діапазоні температур 50-90°C. Виміряні густина та в'язкість сумішей  $\text{ChCl-CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з мольними співвідношеннями 3:1, 2:1, 1:1 та 1:2, а також суміші  $\text{ChCl}$ -дигідрат щавлевої кислоти при 50-70°C. Вимірювання проводились при температурі 60-90°C як з системи  $\text{ChCl-CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (що містить 2,3-2,7 М  $\text{Cr}^{3+}$ ), так із системи, що складалася з  $\text{ChCl}$ -щавлевої кислоти в якості фонового електроліту, в якому було розчинено 2-50 ммоль  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Аналогічно попереднім дослідженням показано, що процес електроосадження хрому відбувається у дві стадії з утворенням іонів  $\text{Cr}^{2+}$ .

В роботі [43] проведені експериментальне визначення та моделювання основних закономірностей електроосадження хрому з іонних рідин на основі холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату з додаванням води. Були визначені види частинок, в сумішах хром(III) хлориду, води та холін хлориду. Встановлено, що у комплексах тривалентного хрому координаційне число центрального іону дорівнює 6. Згідно з розрахунками, у середньому

іон  $\text{Cr}^{3+}$  координує від 2 до 5 молекул води та від 1 до 4 хлорид-іонів у внутрішній сфері, при цьому середня кількість води зростає при збільшенні загальної концентрації води, а кількість  $\text{Cl}^-$  – при збільшенні концентрації холін хлориду у системі. Автори встановили, що густини струмів на вольтамперограмах, що відповідають електровідновленню іонів  $\text{Cr(III)}$ , зростають при підвищенні вмісту води у електроліті [43].

У кількох опублікованих роботах була показана можливість електроосадження композиційних покриттів та сплавів на основі хрому з низькотемпературних евтектичних розчинників [126-129].

Так, наприклад,  $\text{Cr-P}$  покриття були осаджені на  $\text{Fe}$ -підкладках з неводних евтектичних електролітів, що містять ethaline,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NaCl}$  [128]. Електроосадження  $\text{Cr-P}$  покриттів проводили в діапазоні від  $-1,2$  В до  $-1,3$  В відносно  $\text{Ag}$  псевдоелектроду порівняння ( $i = 7-10$   $\text{mA/cm}^2$ ). Встановлено, що відновлення  $\text{Cr(III)}$  є двостадійний процесом. Визначено, що корозійна стійкість покриттів  $\text{Cr-P}$  в агресивному водному середовищі  $0,1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вища, ніж  $\text{Cr}$  осадів.

В роботі [129] були запропоновані низькотемпературні евтектичні суміші на основі холін хлориду, хрому та хром-карбонівих нанотрубок (англ. "chromium-single walled carbon nanotube,  $\text{Cr-SWCNT}$ ") для отримання композиційних покриттів методом імпульсного електроосадження. Результати досліджень системи DES на основі  $\text{Cr}^{3+}$  та холін хлориду методом циклічної вольтамперометрії показали, що відновлення  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^0$  відбувається в дві стадії з утворенням інтермедіатів – іонів  $\text{Cr}^{2+}$ . Введення хром-карбонівих нанотрубок сприяло покращенню мікротвердості та підвищенню корозійної стійкості композиційних покриттів [129].

### 1.3 Постановка задачі дослідження

Як впливає з літературних даних, на подальший прогрес у розробці електрохімічних систем для осадження хрому з електролітів на основі Cr(III) слід розраховувати при переході на використання інших, не водних систем. Серед них іонні рідини, зокрема низькотемпературні евтектичні розчинники, є найбільш привабливими та перспективними.

Аналіз літературних джерел показав, що дослідження процесів електроосадження хромових покриттів з DES наразі знаходиться на початковому етапі і опубліковано лише декілька праць, присвячених цій науковій проблематиці. Показана принципова можливість електрохімічного осадження хрому, його сплавів і композитів з електролітів на основі DES другого, третього та четвертого типів. Отримані деякі дані стосовно кінетики електрохімічних процесів, певних властивостей утворених покриттів. Велика увага приділена вивченню стадій нуклеації та росту зародків. Втім, отримані дані є несистематичними та обмеженими, і залишається широке коло не розв'язаних важливих наукових проблем.

Так, хоча у кількох роботах вказується на позитивний ефект при додаванні води на фізико-хімічні характеристики електролітів та процеси електроосадження хрому, характер впливу вмісту води, а також інших компонентів електролітів та температури на комплекс властивостей іонних рідин залишається не з'ясованим.

У літературі також відсутні систематичні дані стосовно впливу складу електроліту (зокрема, вмісту доданої води) та режимів електролізу (густина струму, температура, тривалість процесу) на параметри, що характеризують електроосадження (вихід за струмом, швидкість осадження, склад осаду тощо). Таким чином, запропоновані у літературі концентрації добавки води до DES і режими електроосадження хрому видаються не обґрунтованими.

Окрім того, залишається нез'ясованим важливе питання щодо можливості електроосадження товстошарових покриттів хрому з такого типу

систем. Практично не досліджені властивості хромових покриттів, електроосаджених з DES, зокрема захисні, корозійні та електрокаталітичні.

Дана робота присвячена розв'язанню зазначених задач, що і визначає її актуальність та наукове і практичне значення.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Приготування електролітів

Для приготування електролітів використовували наступні реактиви: холін хлорид ( $\text{ChCl}$ , Aldrich, > 98% чистоти), хром(III) хлорид гексагідрат ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, > 98% чистоти) та дистильовану воду.

Електроліти готували плавленням суміші  $\text{ChCl}$  та  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $90^\circ\text{C}$  до утворення темно-фіолетової в'язкої рідини, після цього розплав охолоджували і перемішували протягом години при температурі  $70^\circ\text{C}$  до утворення темно-зеленої в'язкої рідини, після цього вводили певну кількість додаткової води (за необхідності) та знову ретельно перемішували до утворення однорідної рідкої системи [68].

Для досліджень використовували електроліти наступного складу:

1)  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  та 2)  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (де числа перед формулою вказують на молярні співвідношення, а  $x$  – сумарний вміст води, 6, 9, 12, 15 або 18).

Слід відмітити, що суміш складу (1) без додавання води, тобто коли  $x = 6$ , має евтектичний склад [66].

#### 2.2 Фізико-хімічні властивості електролітів

Густина низькотемпературних евтектичних розчинників вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл, в'язкість – віскозиметром ВПЖ-1 (константа віскозиметра  $0,2067 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ ).

Поверхневий натяг визначали методом Вільгельмі [130]. Перед кожним вимірюванням платинову пластину ретельно очищували, а потім відпалювали, для забезпечення повного змочування. Сила, що діяла на

пластину за рахунок змочування, вимірювалася за допомогою цифрових аналітичних вагів Vibra HT-120 (Shinko Denshi).

Електропровідність іонних рідин визначали за допомогою реохордного моста Кольрауша Р-38 (частота змінного струму 500 Гц, стала скляної посудини для вимірювання опору, визначена за 0,02 н. розчином КСІ, дорівнювала  $44,24 \text{ м}^{-1}$ ). Для вимірювання електропровідності використовували термостатовану скляну комірку з двома платиновими електродами, на які був нанесений електролітичний шар губчатої платини. Термостатування виконували за допомогою термостату Fltissigkeitsthermostate Baureihe U/UH8 ( $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ).

За кожної температури густина, в'язкість, поверхневий натяг та електропровідність вимірювались щонайменше тричі і було взято їх середнє значення.

Статистична обробка отриманих залежностей густини, в'язкості, поверхневого натягу та електропровідності проводилася шляхом визначення коефіцієнтів лінійної регресії відповідних експериментальних залежностей з використанням пакету програмного забезпечення SigmaPlot for Windows Version 11.0. При цьому також розраховувалися коефіцієнти лінійної регресії ( $R^2$ ).

### 2.3 Електрохімічні вимірювання

Електроосадження покриттів здійснювали у гальваностатичному режимі у термостатованій скляній комірці на мідних (для визначення виходу за струмом реакції електроосадження хрому, а також при дослідженнях методами рентгенівської дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії), сталевих (для корозійно-електрохімічних випробувань) і золотій (для хімічного аналізу та оцінки електрокаталітичних властивостей покриттів) пластинах, поміщених в касети для забезпечення рівномірного

розподілу струму на поверхні електроду. Робоча площа поверхні становила  $S = 1,77 \text{ cm}^2$ .

Для забезпечення гальваностатичного режиму електролізу застосовували стабілізоване джерело живлення Electronics 30V 6A. Перед електролізом пластини оброблювали водною суспензією карборунду (1 мкм), декапували у розчині хлороводневої кислоти та ретельно промивали дистильованою водою. Як анод використовували платинову сітку (без розділення катодного та анодного просторів). Вихід за струмом реакції електроосадження хрому обчислювали на підставі гравіметричних вимірювань (за збільшенням маси катода) з урахуванням вмісту хрому в покриттях (див. нижче методику аналізу).

Вольтамперометричні вимірювання проводились за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry), США. Омічна складова потенціалу автоматично вимірювалася і компенсувалася за допомогою вбудованого IR-компенсатора потенціостата.

Вольтамперні та імпедансометричні дослідження проводилися в скляній триелектродній комірці, яка була термостатована за допомогою термостату Fltissigkeitsthermostate Baureihe U/UN8. Температуру вимірювали з точністю  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

Платиновий диск діаметром 5 мм, запаяний у скло, був використаний як робочий електрод при вивченні кінетики електродних процесів у DES. В якості допоміжного електроду був Pt-електрод (дріт), а Ag-дріт слугував псевдоелектродом порівняння [131].

При дослідженні кінетики реакції електровиділення водню та у корозійних випробуваннях осажені покриття слугували робочим електродом, допоміжним електродом був графітовий електрод, електродні простори розділяли скляною пористою діафрагмою. Електроліти готували розчиненням певної кількості сульфатної кислоти, натрій гідроксиду, натрій сульфату (всі – х.ч.) у дистильованій воді. При корозійно-електрохімічних вимірюваннях рН агресивного середовища вимірювали за допомогою



іономіра ЭВ-74 (скляний електрод ЭСЛ-63-07). Розчинений атмосферний кисень видаляли продуванням очищеного електролітичного водню. Потенціал робочого електрода вимірювався відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння.

Вимірювання електродного імпедансу проводилися у потенціостатичному режиму, інтервал частот від 0,01 Гц до 100 кГц, амплітуда – 5 мВ. Допоміжним електродом слугував графітовий електрод, площа якого значно перевищувала площу робочого електроду. Електрод порівняння – хлоридсрібний. Обробку одержаних експериментальних даних здійснювали за допомогою програмного забезпечення Gamry Echem Analyst.

#### 2.4 Склад, мікроструктура та механіко-експлуатаційні властивості покриттів

Морфологія поверхні Cr покриттів була досліджена методом сканувальної електронної мікроскопії (мікроскоп Zeiss EVO 40XVP) у вторинному електронному режимі (SE). Хімічний склад поверхневих шарів визначався енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDX) у поєднанні з SEM-мікроскопом (приставка до мікроскопу Oxford INCA Energy 350).

Склад покриттів визначався також за допомогою хімічного аналізу. Для цього покриття, електроосажене на золоту основу, повністю розчинялося в розчині хлоридної кислоти (1:1). Визначення вмісту Cr в осаді проводили згідно з однією з двох наступних методик:

1) Концентрацію іонів Cr(III) визначали відповідно до методики, заснованої на вимірюванні світлопоглинання інтенсивно забарвленого трилонатного комплексу [132]. Хром(III) при нагріванні кислих розчинів утворює з ЕДТА фіолетовий комплекс  $[CrY]^-$ . Оптичну густину розчину вимірювали з використанням концентраційного фотоелектричного колориметра КФК-2-УХЛ-4,2 зі світлофільтром 540 нм.

2) Вміст хрому в осаді визначали методом титрування. Для цього до розчину, що отриманий після розчинення покриття у хлоридній кислоті, додавали 10% розчин NaOH та обережно при перемішуванні концентрований  $H_2O_2$ . Розчин кип'ятили, а потім охолоджували і додавали 20% розчин  $H_2SO_4$ . Доводили об'єм розчину водою до 200 мл, додавали 3 г KI, перемішували, залишали розчин в темному місці на 15 хвилин і титрували з бюретки йод, що виділився 0,1 н. розчином  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , додаючи наприкінці титрування 1% розчин крохмалю.

Слід зазначити, що результати визначення вмісту хрому у покритті з використанням цих двох методик збігалися та у межах похибки не відрізнялися від результатів вимірювань методом EDX (різниця не більше 2-3%).

Рентгенодифракційний аналіз (XRD) проводився за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-3.0 у монохроматичному випромінюванні  $Co-K_{\alpha}$ .

Адгезію електроосаджених покриттів до основи оцінювали за методом згинання до зламу відповідно до ГОСТ 9.302-88.

Вимірювання мікротвердості за Віккерсом (HV) проводили за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при навантаженні на 100 г, товщина покриття при цьому складала не менше 20 мкм. Середнє значення мікротвердості було розраховано як результат п'яти окремих вимірювань [133].

### РОЗДІЛ 3

#### Фізико-хімічні властивості низькотемпературних евтектичних розчинників, що містять іони Cr(III)

У даній роботі для електрохімічного осадження хромових покриттів були обрані системи, що містять суміш холін хлориду та гексагідрат хром(III) хлориду [43, 66, 67, 68] і відносяться до групи II запропонованої раніше класифікації DES [19]. У роботі [67] було запропоновано для електроосадження покриттів використовувати систему, що містить  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ChCl} = 1:2,5$  (мол.) + 20 мас.% добавки води. Хоча рідкі системи такого складу вже не є евтектичними (евтектична суміш має склад  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ChCl} = 2:1$  (мол.) з евтектичною температурою 286,9 К [66], у літературі останніх років загальноприйнятим стало розповсюдження терміну DES і на такого роду іонні рідини [32]. Як було показано вище у літературному огляді, введення добавки води дозволяє суттєво покращити низку властивостей низькотемпературних евтектичних розчинників. Однак, у роботі [67] вибір використаної концентрації доданої води у системі не був обґрунтований. Також не вивченим залишався вплив концентрації води на сукупність фізико-хімічних параметрів системи та на закономірності процесів перенесення у них маси та заряду.

У даній роботі вивчався вплив складу електроліту (насамперед, концентрації добавки води) на основні фізико-хімічні властивості іонних рідин: густину, в'язкість, поверхневий натяг та електропровідність у достатньо широкому інтервалі температур (від 298 до 353 К).

Вплив температури на густину досліджуваних систем як для евтектичних сумішей  $\text{CrCl}_3$  і  $\text{ChCl}$  (2:1 (мол.), відповідно), так і для суміші зі співвідношенням  $\text{CrCl}_3$  і  $\text{ChCl}$ , рівним 1:2,5 (мол.), запропонованим уперше у роботі [67] визначали за різного вмісту води (рис. 3.1). Підкреслимо, що тут і

далі дані, що стосуються кількості води  $x = 6$ , відповідають сумішам без додатково введеної води (тобто єдиним джерелом  $\text{H}_2\text{O}$  є кристалогідрат). Величина  $x$  характеризує сумарну кількість води у системі (як спеціально доданої, так і введеної разом з гексагідратом хром(III) хлоридом). Зазначимо також, що відповідно до розрахунків суміш, описана у попередній роботі [67], відповідає значенню  $x \approx 14,55$ .

Як і очікувалося, температурні залежності густини є лінійними (рис. 3.1). Низхідний характер залежностей густини від температури є типовим, оскільки при збільшенні температури відбувається збільшення рухливості молекул і іонів у DES, а внаслідок цього відбувається термічне розширення рідини [134].

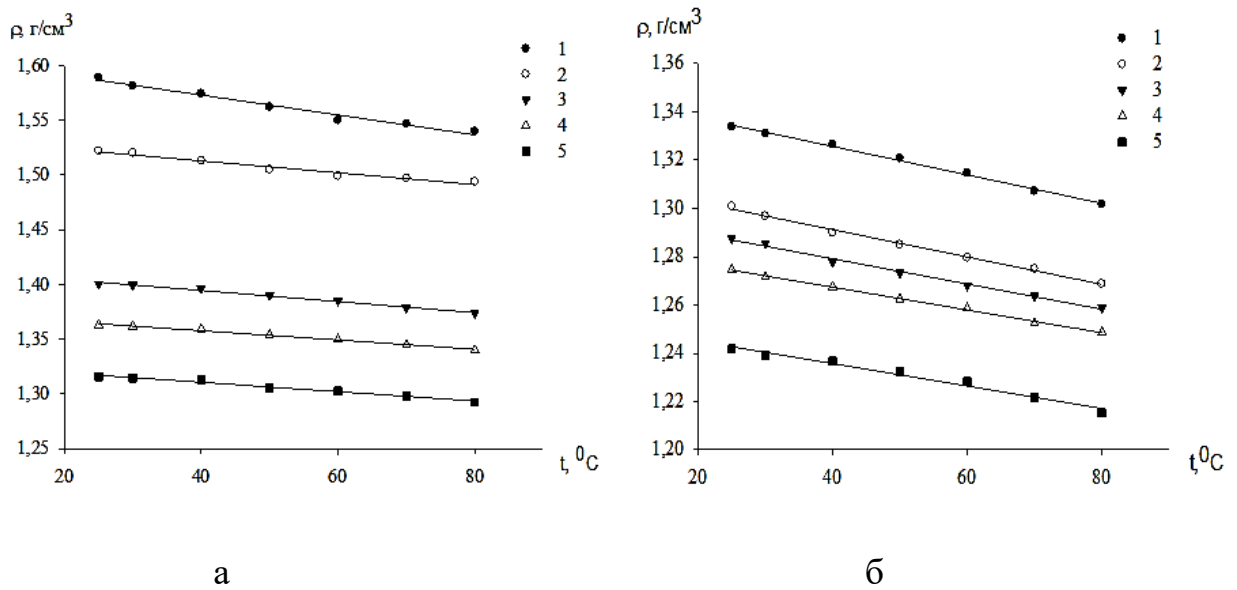


Рисунок 3.1 – Залежність густини від температури для систем  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б), де  $x$  має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

Отримані залежності апроксимували за допомогою наступного рівняння:

$$\rho = a_{\rho} + b_{\rho}T, \quad (3.1)$$

де  $\rho$  – густина в  $\text{г/см}^3$ ,  $T$  – температура в градусах Цельсія,  $a_p$  та  $b_p$  – параметри, що залежать від вмісту води.

Обчислені значення параметрів  $a_p$  і  $b_p$  наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Температурні параметри густини, що розраховані згідно з рівнянням (3.1) для систем  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  для різного вмісту води

x	0,5ChCl:1CrCl <sub>3</sub> :xH <sub>2</sub> O			2,5ChCl:1CrCl <sub>3</sub> :xH <sub>2</sub> O		
	$a_p$	$b_p$	$R^2$	$a_p$	$b_p$	$R^2$
6	1,609	$-8,40 \cdot 10^{-4}$	0,979	1,349	$-5,89 \cdot 10^{-4}$	0,996
9	1,535	$-4,73 \cdot 10^{-4}$	0,965	1,314	$-5,66 \cdot 10^{-4}$	0,995
12	1,415	$-4,54 \cdot 10^{-4}$	0,986	1,300	$-5,23 \cdot 10^{-4}$	0,994
15	1,375	$-3,81 \cdot 10^{-4}$	0,989	1,286	$-4,72 \cdot 10^{-4}$	0,997
18	1,328	$-3,70 \cdot 10^{-4}$	0,976	1,254	$-4,65 \cdot 10^{-4}$	0,980

Примітка:  $R^2$  – коефіцієнт лінійної кореляції.

Збільшення кількості води приводить до помітного зниження густини рідин. Подібні ефекти раніше спостерігалися для DES, що складаються з карбаміду та холін хлориду (reline) [36], а також для іонних рідин, що містять так званий ethaline (тобто евтектичну суміш холін хлориду та етиленгліколю),  $\text{NiCl}_2$  і добавки додаткової води [42]. Як показано в [36], компоненти DES взаємодіють з водою, і, таким чином, водневі зв'язки між ними поступово слабшають зі збільшенням вмісту води. Іонні рідини містять вакансії, величина яких визначає густину системи [26]. З огляду на цю обставину, зменшення густини при введенні додаткової води до суміші може свідчити про зростання середнього радіусу дірок у системі [26, 42]. Як буде показано нижче, це припущення підтверджується експериментальними даними.

При порівнянні густини двох систем із різним співвідношенням холін хлориду та хром(III) хлориду (рис. 3.1, а та б) видно, що при більшому вмісті  $\text{ChCl}$  густина рідини є меншою за всіх інших однакових умов. Така закономірність є очікуваною і пояснюється більшою густиною індивідуального хром(III) хлориду ( $1,76 \text{ г/см}^3$ ) у порівнянні з холін хлоридом ( $1,02 \text{ г/см}^3$ ) [30, 135].

Слід зазначити, що виміряні густини для евтектичної системи  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  з  $\text{x} = 6$  (тобто без додатково введеної води) дуже близькі до наведених у літературі. Наприклад, виміряне значення  $1,550 \text{ г/см}^3$  (при  $60^\circ\text{C}$ ) практично збігається з  $1,540 \text{ г/см}^3$ , про що повідомляє Ебботт та співав. [66] і  $1,55541 \text{ г/см}^3$ , про які повідомляють Марес та співавтори [68].

На рис. 3.2 показано вплив температури на поверхневий натяг суміші складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  (тобто при евтектичному співвідношенні між холін хлоридом та хром(III) хлоридом). Отримані результати вказують на низхідний характер відповідних температурних залежностей, дуже близький до лінійної залежності. Збільшення кількості доданої води має наслідком помітне зниження поверхневого натягу.

Слід відмітити, що значення поверхневого натягу, отримані в нашій роботі для евтектичної суміші, добре узгоджуються з тими, що були раніше описані в літературі. Для прикладу можна порівняти значення  $79,40 \text{ мН/м}$  при  $40^\circ\text{C}$  (дане дослідження) з  $77,68 \text{ мН/м}$ , що визначено Ебботтом та співавторами [66] для тієї ж системи і температури. Значення поверхневого натягу, отримані в нашій роботі, близькі також до притаманних раніше дослідженим системам типу IV (що містять  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і карбамід) [30]. Підкреслимо, що у літературі відсутні дані про поверхневий натяг систем з додатково введеною водою.

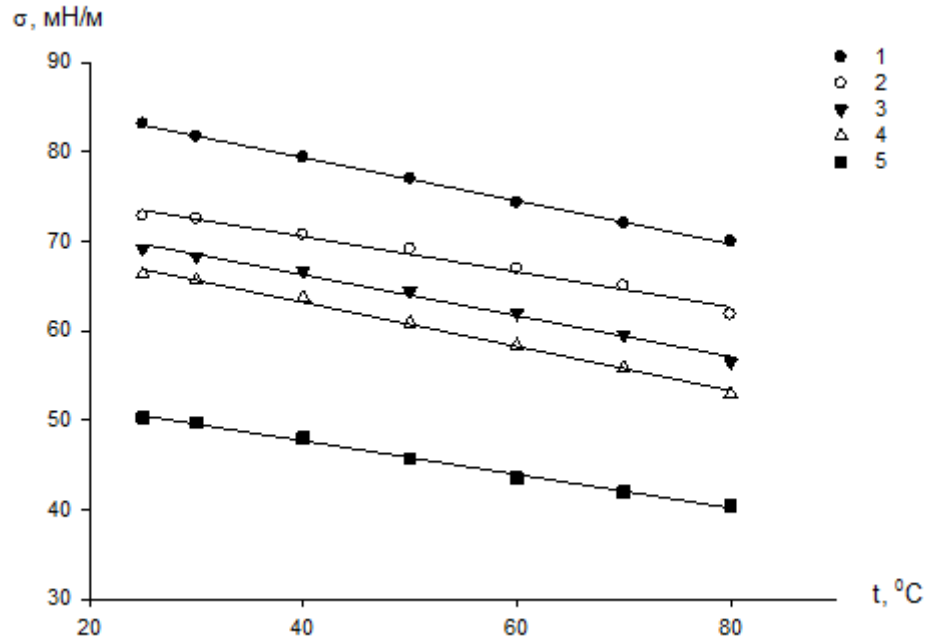


Рисунок 3.2 – Вплив температури на поверхневий натяг сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ , де  $x$  має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

На рис. 3.3 наведені результати визначення поверхневого натягу для систем  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (тобто при неевтектичному співвідношенні між холін хлоридом та хром(III) хлоридом). З рисунку випливає, що отримані закономірності у цілому аналогічні характерним для описаної вище системи. Втім, якщо для систем без додатково введеної води ( $x=6$ ) поверхневий натяг вищий при евтектичному складі (за однакових температур), то ефект поступового зниження поверхневого натягу при додаванні води сильніше проявляється при неевтектичному співвідношенні між  $\text{ChCl}$  та  $\text{CrCl}_3$ .

Для систематизації отриманих даних температурні залежності поверхневого натягу для систем з різним складом були апроксимовані за допомогою наступного лінійного рівняння:

$$\sigma = a_{\sigma} + b_{\sigma}T, \quad (3.2)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг, мН/м;  $T$  – температура, °С;  $a_\sigma$  і  $b_\sigma$  – відповідні константи.

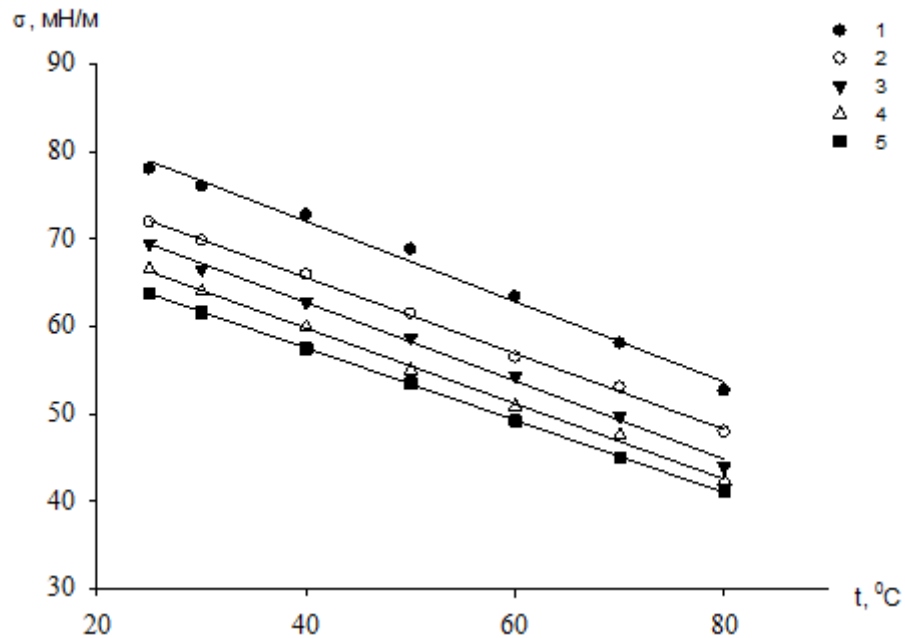


Рисунок 3.3 – Вплив температури на поверхневий натяг систем  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ , де  $x$  має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

Значення  $a_\sigma$  та  $b_\sigma$  для досліджуваних рідких сумішей наведені у таблиці 3.2.

Вимірювання величин поверхневого натягу іонних рідин дозволяє оцінити середній розмір дірок (вакансій), що виникають у їх об'ємі. У цьому контексті слід зазначити, що теорія вакансій може бути використана для опису перенесення заряду і маси у DES [136]. Ця теорія була раніше розроблена для високотемпературних розплавлених солей. Згідно з цією концепцією [26], іонні рідини містять пустоти (вакансії або дірки), що виникають внаслідок термічних флуктуацій локальної густини і мають різний розмір (від субатомного до кількох іонних діаметрів). Вакансії мають випадковий розмір і розташування; вони постійно з'являються і зникають в



об'ємі рідини, тобто статистично перебувають у постійному русі. Для опису такого явища Бокріс пропонує дотепну візуальну аналогію [13]: якщо б ми змогли швидко зробити поперечний розріз іонної рідини та сфотографувати цей розріз при наномасштабному збільшенні з часом експозиції близько  $10^{-11}$  с, то на фотографії ми б побачили картину, що нагадує швейцарський сир. Слід, однак, ще раз підкреслити, що картина структури іонної рідини не є статичною: вакансії постійно з'являються, часом зливаються до більш крупних агрегатів, часом швидко "розсмоктуються" та зникають.

Таблиця 3.2

Температурні параметри поверхневого натягу, що розраховані згідно з рівнянням (3.2) для систем  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  при різному вмісті води

x	0,5ChCl:1CrCl <sub>3</sub> :xH <sub>2</sub> O			2,5ChCl:1CrCl <sub>3</sub> :xH <sub>2</sub> O		
	a <sub>σ</sub>	b <sub>σ</sub>	R <sup>2</sup>	a <sub>σ</sub>	b <sub>σ</sub>	R <sup>2</sup>
6	89,03	-0,241	0,999	90,40	-0,459	0,991
9	78,42	-0,197	0,983	82,92	-0,434	0,999
12	75,42	-0,229	0,991	80,63	-0,448	0,996
15	73,05	-0,247	0,994	77,07	-0,432	0,998
18	55,21	-0,188	0,995	74,08	-0,414	0,999

Примітка: R<sup>2</sup> – коефіцієнт лінійної кореляції.

Іон може рухатися у іонній рідині тільки шляхом "перескоку" у вакансію, що знаходиться поруч з ним і має розмір рівний або більший розміру відповідного іону. Теоретично було виведено наступне рівняння для оцінки середнього розміру дірки в іонній рідині [13]:

$$4\pi r^2 = 3,5 \frac{kT}{\sigma}, \quad (3.3)$$

де  $r$  – середній радіус дірки, м;  $\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м;  $k$  – константа Больцмана, Дж/К;  $T$  – абсолютна температура, К.

Обчислені за допомогою рівняння (3.3) середні радіуси вакансій для розглянутих систем наведені на рис. 3.4. Як видно, величини  $r$  знаходяться в діапазонах від 0,732 до 1,832 Å (для систем  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ) та від 1,212 до 1,817 Å (для систем  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ). Збільшення як температури, так і вмісту води приводить до значного збільшення середнього радіусу пустот.

Цікаво, що для іонних рідин без додатково введеної води ( $x = 6$ ) за інших однакових умов середній розмір дірки у системі з відносно меншою кількістю хлориду холіну ( $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ) є помітно нижчим, ніж для системи з відносно більшим вмістом цього компоненту ( $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ). При додаванні води ці відмінності у величинах  $r$  для двох зазначених систем значною мірою нівелюються.

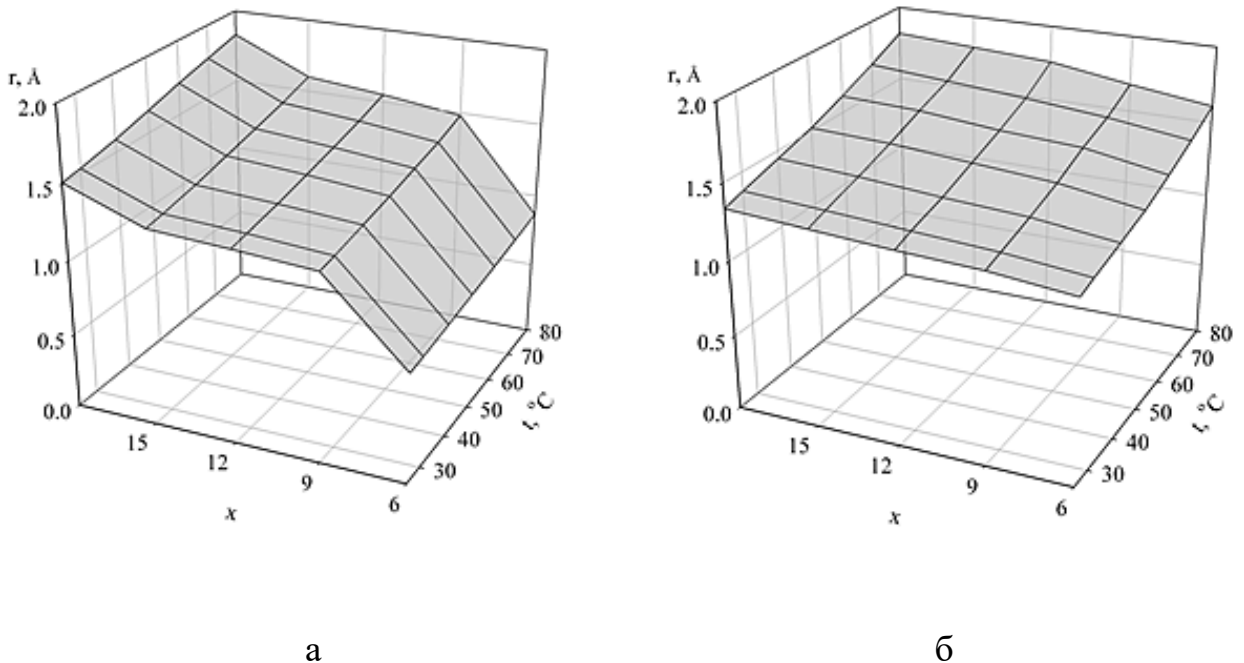


Рисунок 3.4 – Вплив вмісту води і температури на середній розмір дірок, розрахований за рівнянням (3.3), у рідких сумішах, що містять  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б)

В'язкість систем  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  в залежності від температури та концентрації води показана на рис. 3.5.

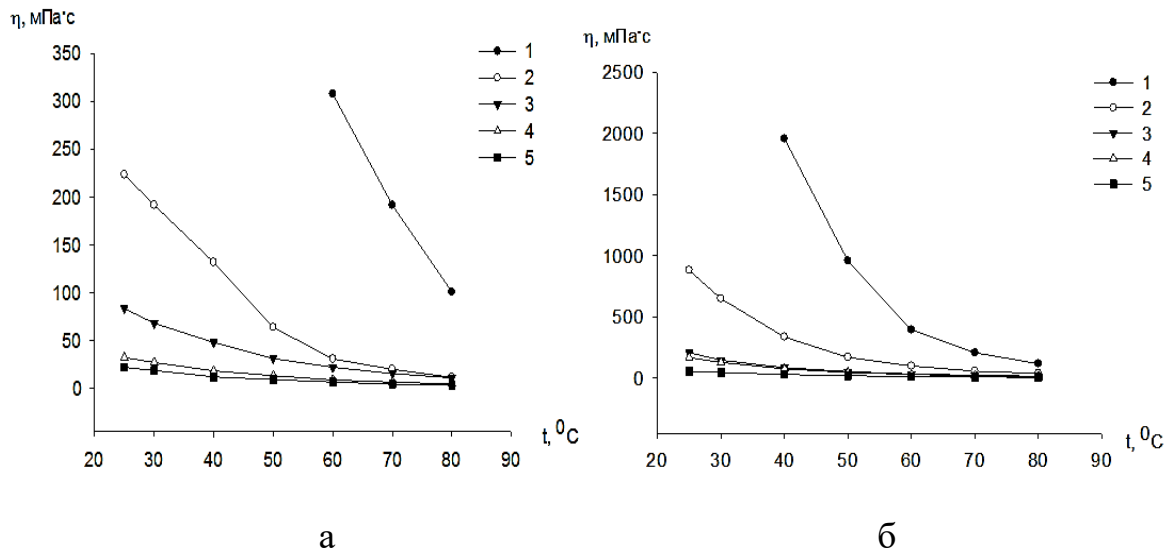


Рисунок 3.5 – Вплив температури на в'язкість сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б), де  $x$  має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

Як і очікувалося, в'язкість зменшується зі зростанням температури. При порівнянні величин в'язкості двох систем з різним вмістом холін хлориду, видно, що система з меншою кількістю  $\text{ChCl}$  має меншу в'язкість. Додавання  $\text{H}_2\text{O}$  до рідких сумішей приводить до зменшення в'язкості. Падіння в'язкості з ростом температури особливо виражено при порівняно низькому вмісту води ( $x = 6$  або  $9$ ). Слід підкреслити, що в'язкість іонних рідин для обох систем з  $x = 6$  або  $9$  відносно висока, і вона значно перевищує значення, характерні для звичайних водних систем.

Слід зазначити, що через високу в'язкість, що навіть для найвищої із застосованих температур ( $80^\circ\text{C}$ ) більш, ніж на три порядки, перевищує значення, притаманні для водних електролітів, нам не вдалося з задовільною точністю виміряти за допомогою капілярного віскозиметра величини при температурах, нижчих, ніж  $60^\circ\text{C}$  (система  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ) та нижчих, ніж  $40^\circ\text{C}$  (система  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ).

Ми вважаємо, що низька плинність перешкоджатиме широкому практичному застосуванню іонних рідин такого складу. Тим часом, помірна в'язкість систем при  $x > 9$  робить їх перспективними для промислового використання, зокрема для процесів електроосадження.

Температурні залежності в'язкості можна пояснити логарифмічною формою рівняння Арреніуса:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad (3.4)$$

де  $\eta_0$  – константа,  $E_\eta$  – енергія активації в'язкої течії, кДж/моль [13].

На рис. 3.6 показано, що всі отримані дані про температурні залежності в'язкості добре описуються рівнянням (3.4) (коефіцієнти лінійної кореляції  $R^2 \geq 0,986$ ).

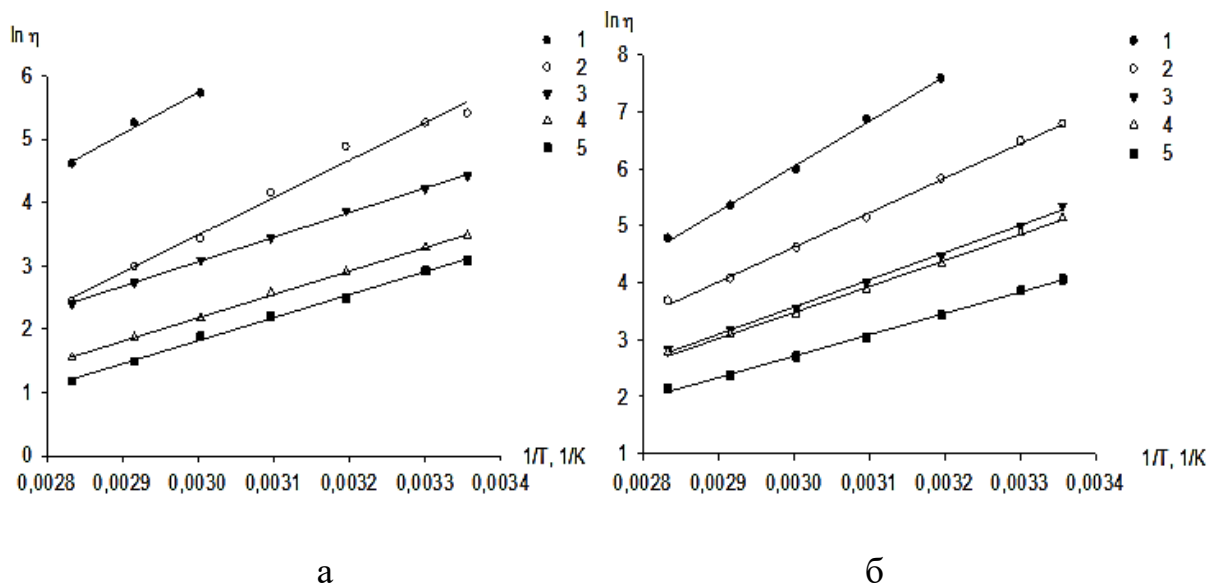


Рисунок 3.6 – Вплив температури на в'язкість сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б) в логарифмічній формі, де  $x$  має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

Розраховані значення енергії активації для в'язкої течії  $E_{\eta}$  знаходяться в діапазоні від  $\sim 30$  до  $\sim 66$  кДж/моль (рис. 3.7).

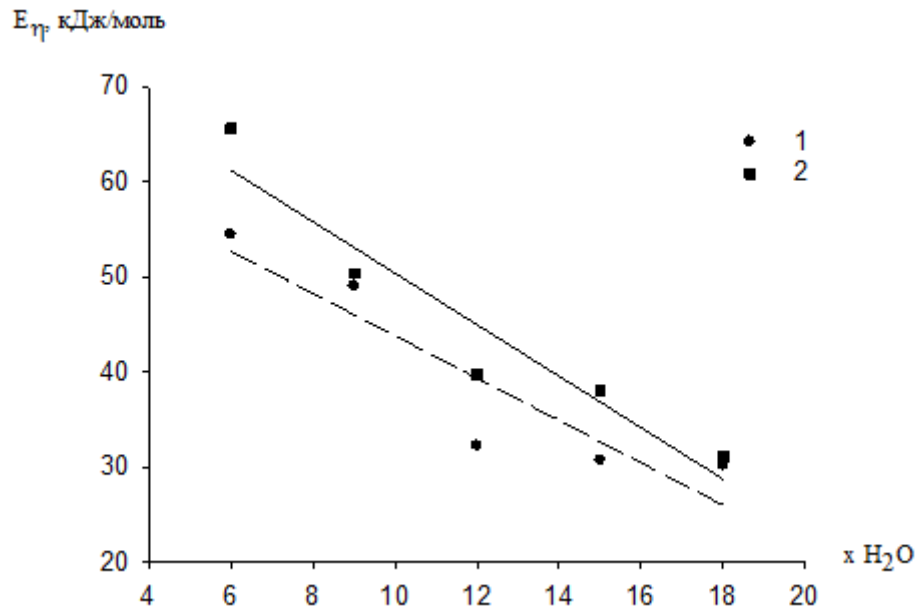


Рисунок 3.7 – Залежність енергії активації в'язкої течії від вмісту води для систем  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (1) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (2)

Значення  $E_{\eta}$  для евтектичної системи без додатково введеної води (54,5 кДж/моль) практично співпадає з тим, що повідомляється Ебботтом та співавторами (54,2 кДж/моль) [66].

Таким чином, значення  $E_{\eta}$  зменшуються зі збільшенням мольного вмісту води у системі. Раніше була встановлена аналогічна поведінка для системи, яка містить ethaline та  $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [42]. Відомо, що нижча енергія активації відповідає більш рухливим іонам у рідині [137]. Отже, отримані результати добре узгоджуються з вищезазначеною оцінкою середніх розмірів вакансій ( $r$ ): збільшення  $r$  приводить до полегшення іонного руху.

На рис. 3.8 показано вплив температури та концентрації води на електропровідність рідких сумішей з різним вмістом холін хлориду та води

Як видно, питома електропровідність зростає зі збільшенням температури та вмісту води у рідкій суміші.

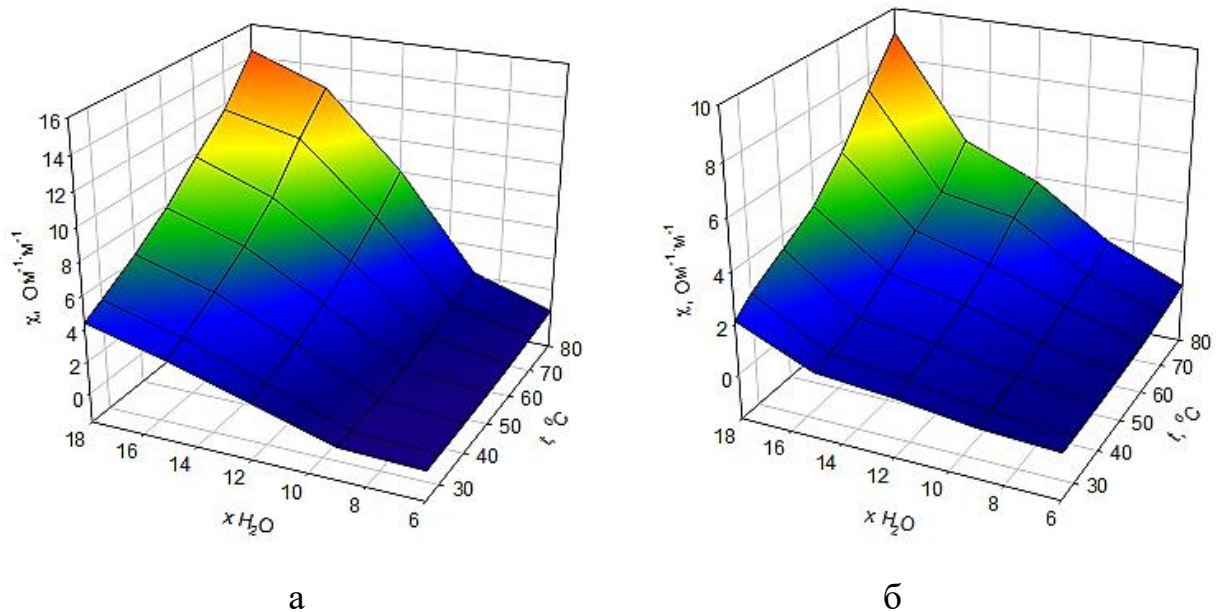


Рисунок 3.8 – Залежність питомої електропровідності сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б) від температури та вмісту води

Аналогічні за своїм характером залежності були отримані раніше для  $\text{Ni(II)}$ -вмісних іонних рідин, що складаються з еталайну та  $\text{NiCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  [42]. Слід зазначити, що значення електропровідностей для сумішей, що містять  $\text{CrCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  і холін хлорид, дуже близькі до даних, наведених раніше в роботі [43].

Для температурних залежностей питомої електропровідності, як і у випадку в'язкості, можна скористатися рівнянням арреніусівського типу:

$$\ln \chi = \ln \chi_0 - \frac{E_\chi}{RT} \quad (3.5)$$

де  $\chi_0$  – константа,  $E_\chi$  – енергія активації електропровідності, кДж/моль [13].

Рисунок 3.9 показує, що всі дані добре описуються рівнянням (3.5) (коефіцієнти лінійної кореляції  $R^2 \geq 0,999$ ).

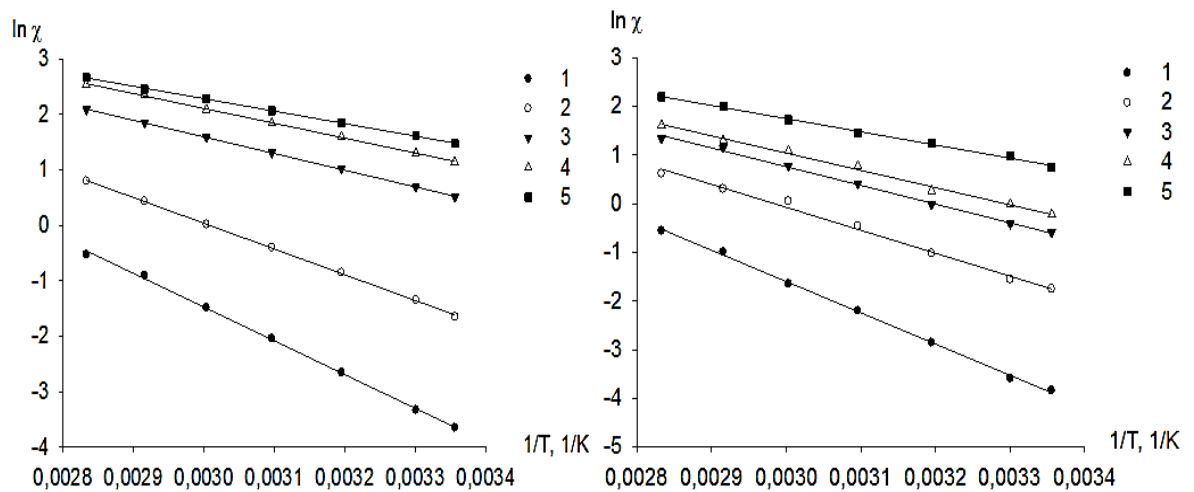


Рисунок 3.9 – Залежність питомої електропровідності сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б) від температури в логарифмічній формі, де  $x$  має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

Подібно до енергії активації в'язкої течії, енергія активації електропровідності зменшується зі збільшенням води в рідкій суміші (рис. 3.10). Для систем без додаткової води ( $x = 6$ ) величина  $E_\chi$  відносно висока (50,6 та 53,4 кДж/моль для  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  відповідно), тоді як при більшому вмісті води ( $x = 15$  або 18)  $E_\chi$  досягає значень приблизно 18; 22 кДж/моль для  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ , відповідно, що є характерним для високотемпературних розплавлених солей [66].

У літературі зазначалося [13], що для іонних рідин енергія активації електропровідності, як правило, є трохи нижчою, ніж енергія активації в'язкої течії. Як видно з даних рис. 3.11, на якому показана практично лінійна кореляція між  $E_\chi$  та  $E_\eta$  ( $R^2 \geq 0,95$ ), таке співвідношення виконується і для систем, що розглядаються у даній роботі.

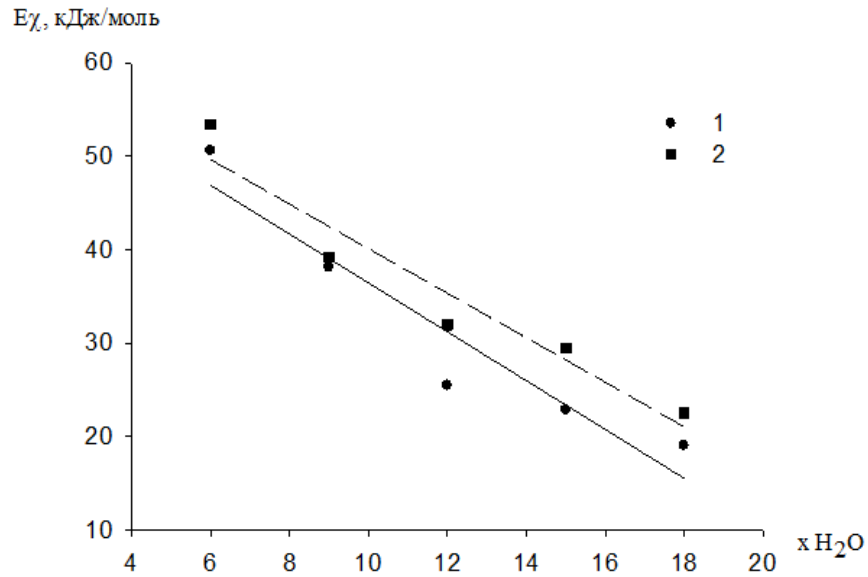


Рисунок 3.10 – Залежність енергії активації електропровідності для рідких сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (1) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (2) від вмісту води

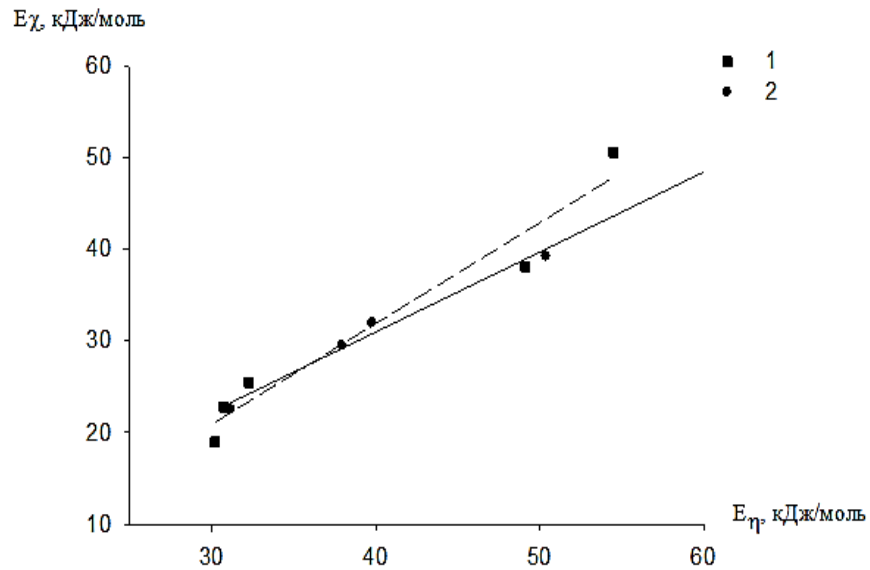


Рисунок 3.11 – Залежність енергії активації в'язкої течії від енергії активації електропровідності для систем складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (1) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (2)

Згідно з даними, наведеними у роботі [43], збільшення вмісту води у рідких сумішах  $\text{CrCl}_3$  і  $\text{ChCl}$  викликає збільшення кількості молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , координованих у хлораква-комплексах хрому(III). Розрахунки функцій



радіального розподілу та дифузії показали [43], що молекули води витісняють  $\text{Cl}^-$  іони в першій сольватній оболонці, а дифузія іонів збільшується з збільшенням вмісту  $\text{H}_2\text{O}$ . Ми вважаємо, що всі ці тенденції узгоджуються зі спостереженою нами різкою зміною фізико-хімічних властивостей при введенні до системи додаткової води.

При вивченні властивостей низькотемпературних іонних рідин, які містять DES та додатково введеної води, принципово важливою є відповідь на наступне питання: чи слід продовжувати розглядати системи з певною кількістю доданої води «справжніми» іонними рідинами, чи при певній концентрації надлишкової води вони набувають властивостей «звичайних» концентрованих водних розчинів. Для отримання відповіді на це питання слід проаналізувати можливість застосування до досліджених систем теоретичної концепції про механізм міграції в низькотемпературних іонних рідинах, розвинутий Ебботтом [138, 139], яка заснована на розгляді експериментальних даних стосовно електропровідності та в'язкості рідких сумішей.

Для проведення такого аналізу доцільним є, у першу чергу, оцінити, чи підкорюються досліджувані системи рівнянням "класичної" теорії електропровідності розчинів електролітів.

На рис. 3.12 наведені залежності питомої електропровідності від сумарної молярної концентрації іонних компонентів ( $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + [\text{ChCl}]$ ) у рідкій суміші.

Слід зазначити, що для побудови рис. 3.12 загальну (сумарну) молярну концентрацію іонних компонентів у розчині знаходили за формулою:

$$C = C_{Cr} + C_{Ch}, \quad (3.6)$$

де  $C_{Cr}$  – молярна концентрація  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{Ch}$  – молярна концентрація  $\text{ChCl}$ .

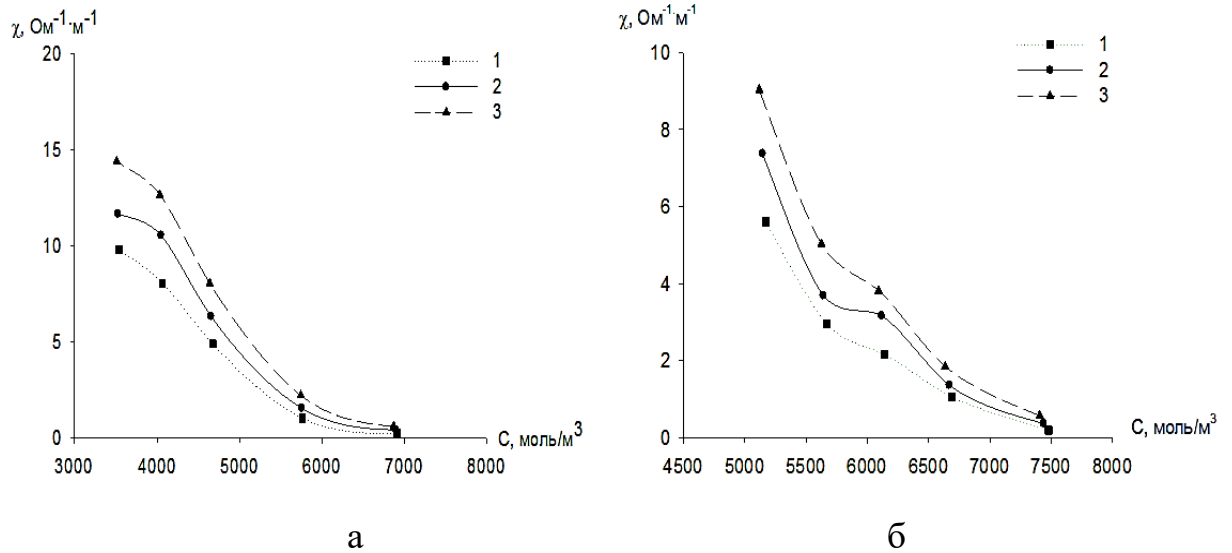


Рисунок 3.12 – Вплив концентрації іонних компонентів на питому електропровідність сумішей  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (б) при різних температурах: 1 –  $60^\circ\text{C}$ , 2 –  $70^\circ\text{C}$ , 3 –  $80^\circ\text{C}$

Молярну концентрацію  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{ChCl}$  у рідкій суміші знаходили за рівняннями:

$$C_{Cr} = \frac{\rho \cdot \omega_{Cr}}{266,5 \cdot 10^{-3}}, \quad (3.7)$$

$$C_{Ch} = \frac{\rho \cdot \omega_{Ch}}{139,5 \cdot 10^{-3}}, \quad (3.8)$$

де  $\omega_{Cr}$  – масова частка  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\omega_{Ch}$  – масова частка  $\text{ChCl}$ ,  $\rho$  – густина суміші ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $266,5 \cdot 10^{-3}$  та  $139,5 \cdot 10^{-3}$  – числові значення молярних мас  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{ChCl}$  відповідно у  $\text{кг}/\text{моль}$ .

Для отриманих сумішей  $\text{CrCl}_3 + y\text{ChCl} + x\text{H}_2\text{O}$  (літери  $x$  та  $y$  вказують на молярні співвідношення) масову частку  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{ChCl}$ , обчислювали за формулами:

$$\omega_{Cr} = \frac{266,5}{266,5 + y \cdot 139,5 + (x - 6) \cdot 18}, \quad (3.9)$$

$$\omega_{Ch} = \frac{y \cdot 139,5}{266,5 + y \cdot 139,5 + (x - 6) \cdot 18}, \quad (3.10)$$

де 266,5; 139,5 та 18 г/моль – молярні маси  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ChCl}$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , відповідно.

При аналізі даних, наведених на рис. 3.12, слід враховувати, що введення додаткової води до складу низькотемпературної евтектичної суміші означає зниження молярної концентрації іонів у системі (тобто при русі уздовж осі абсцис зліва направо вміст води,  $x$ , зменшується). Як видно з отриманих даних, питома електропровідність знижується при зростанні концентрації іонних компонентів у розчині та збільшується при підвищенні температури. Можна відзначити також, що за однієї тієї ж температури, однакої кількості доданої води ( $x$ ), а також при однакої молярній концентрації іонних компонентів ( $C$ ) питома електропровідність систем, що містять більшу концентрацію хлориду холіну (тобто  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ), є вищою, ніж електропровідність систем з відносно меншою його концентрацією (тобто  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ).

У класичній теорії електропровідності спадний характер залежностей  $\chi$ ,  $C$  пояснюється гальмуванням руху іонів при зростанні їх концентрації за рахунок електростатичної взаємодії та збільшення в'язкості. Більш яскраво це гальмування руху іонів відображається на концентраційних залежностях молярної електропровідності.

Залежності молярної електропровідності, обчисленої за тривіальною формулою  $\lambda = \frac{\chi}{C}$  від сумарної концентрації іонних компонентів системи мають низхідний характер (рис. 3.13), що є типовим для будь-яких провідників другого роду.

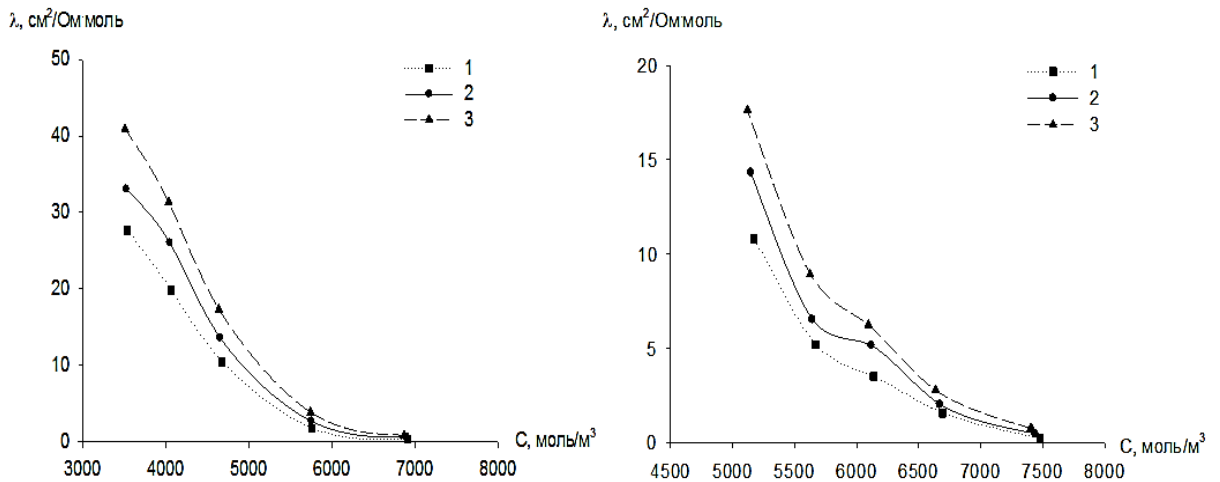


Рисунок 3.13– Вплив концентрації іонних компонентів на молярну електропровідність сумішей  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  (а) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  (б) при різних температурах: 1 –  $60^\circ\text{C}$ , 2 –  $70^\circ\text{C}$ , 3 –  $80^\circ\text{C}$

Як відомо [13], для "звичайних" розчинів електролітів такі залежності пояснюються електрофоретичним і релаксаційним ефектами гальмування руху іонів у середовищі розчинника. При цьому експериментальні залежності молярної електропровідності від концентрації розчину у багатьох випадках добре випрямляються у координатах емпіричного рівняння Кольрауша,  $\lambda$ ,  $C^{1/2}$ , яке знаходить задовільну теоретичну інтерпретацію у рамках теорії електропровідності Онзагера. Відповідне рівняння Дебая-Хюккеля-Онзагера має вигляд [13]:

$$\lambda = \lambda^\circ - (A + B\lambda^\circ) C^{1/2} \quad (3.11)$$

де  $\lambda^\circ$  – молярна електропровідність при нескінченному розведенні (при  $C \rightarrow 0$ ),  $A$  та  $B$  – коефіцієнти, що розраховуються теоретично і враховують електрофоретичний та релаксаційний ефекти гальмування іонів, відповідно. Константи  $A$  і  $B$  у рівнянні (3.11) визначаються зарядом іонів  $z$ , температурою  $T$ , діелектричною проникністю середовища  $\epsilon$  та в'язкістю середовища  $\eta$ :

$$A = \frac{ze_o F}{3\pi\eta} \left( \frac{8\pi\epsilon_o^2 e_o^2 N_A}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

$$B = \frac{e_o^2 \omega}{6\epsilon kT} \left( \frac{8\pi\epsilon_o^2 e_o^2 N_A}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Зазначимо, що для спрощення рівняння (3.12), (3.13) записані для випадку симетричного бінарного електроліту, тобто співпадаючих абсолютних значень електричного заряду катіонів і аніонів.

Виявилось, що для досліджуваних систем залежності побудовані у координатах  $\lambda$ ,  $C^{1/2}$ , не є лінійними (рис. 3.14). Отже, рівняння (3.11) не дозволяє описати концентраційну залежність електропровідності досліджених сумішей.

Втім слід зазначити, що рівняння (3.11) справедливе для відносно невисоких концентрацій (принаймні, якщо йдеться про водні розчини). Відоме інше емпіричне рівняння для залежності молярної електропровідності від концентрації, яке добре описує експериментальні дані у досить широкому діапазоні концентрацій і має наступний вигляд [13]:

$$\lambda = \lambda^o - \text{const } C^{1/3} \quad (3.14)$$

Однак експериментальні дані, надані відповідно до рівняння (3.14) у координатах  $\lambda$ ,  $C^{1/3}$ , також не випрямляються (рисунки не наводяться).

Таким чином, класичні теорії електропровідності розчинів електролітів, що ґрунтуються на уявленнях про поступовий рух іона разом з його сольватною оболонкою в однорідному в'язкому середовищі з постійною швидкістю (за сталого електричного поля), напевне є неадекватними у випадку систем, що містять суміші  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ChCl}$  і води. Такий висновок не є неочікуваним, оскільки для опису процесів перенесення електрики в

іонних рідинах запропоновані інші теоретичні моделі [138, 139], що ґрунтуються на теорії вакансій (дірок).

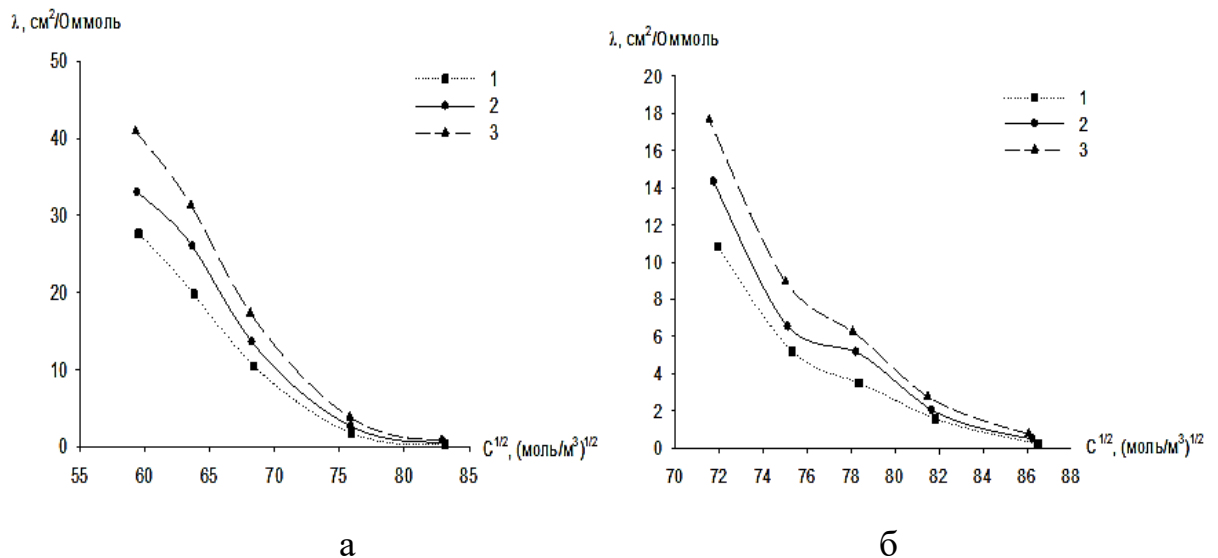


Рисунок 3.14 – Залежності  $\lambda$ ,  $C^{1/2}$  для сумішей 0,5ChCl:1CrCl<sub>3</sub>:xH<sub>2</sub>O (а) та 2,5ChCl:1CrCl<sub>3</sub>:xH<sub>2</sub>O (б) при різних температурах: 1 – 60°C, 2 – 70°C, 3 – 80°C

Відомо, що електропровідність низькотемпературних іонних рідин на декілька порядків нижча, ніж електропровідність високотемпературних розплавлених солей [13, 139]. Цей факт, головним чином, пояснюється вельми високою в'язкістю DES [139]. Ебботт довів [139], що теорія вакансій може бути успішно застосована для інтерпретації експериментальних залежностей в'язкості низькотемпературних іонних рідин від різних факторів, якщо припустити, що поведінка таких систем схожа на поведінку ідеальних газів, але рух іонів визначається наявністю (доступністю) вакансій, в які можуть переміститися частинки.

У цьому контексті важливо зазначити, що концентрація вакансій у низькотемпературних іонних рідинах, як правило, надзвичайно мала [13]. Відповідно до теоретичної моделі теорії дірок [13], справедливим є рівняння, що пов'язує в'язкість та концентрацію вакансій:

$$\eta = \frac{2}{3} n_h r (2\pi m k T)^{1/2} \exp(E_\eta / RT), \quad (3.15)$$

де  $\eta$  – в'язкість іонної рідини (Па·с);  $n_h$  – кількість дірок в одиниці об'єму ( $\text{м}^{-3}$ );  $m$  – середня маса частинки рідини (кг);  $E_\eta$  – енергія активації в'язкої течії (Дж/моль).

Користуючись рівнянням (3.15), можливо оцінити об'ємну концентрацію вакансій у досліджених низькотемпературних іонних рідких сумішах (табл. 3.3). Для виконання відповідних розрахунків середня маса частинки була обчислена відповідно до рекомендації [139] як середня геометрична маси всіх частинок, присутніх у рідині. Як видно з результатів розрахунків, концентрація дірок дуже мала (у порівнянні з молярними концентраціями іонів у системі). Це притаманно практично для будь-яких низькотемпературних іонних рідин [139], що у першому наближенні дозволяє умовно вважати такі системи нескінченно розведеними стосовно концентрацій вакансій.

З отриманих даних випливає, що іонний рух, який фактично визначається міграцією дірок у напрямку, зворотному перенесенню іонів, можна вважати таким, що відбувається за умов, наближених до ідеальності (у тому розумінні цього терміну, який є загальноприйнятим у теорії розчинів), тобто без взаємодії дірок, що є наслідком їх низької концентрації.

Тоді, за пропозицією Ебботта [139], для міграції дірок можна скористатися формулою Стокса-Ейнштейна:

$$\lambda_i = z_i^2 F e_0 / 6\pi\eta R_i, \quad (3.16)$$

де  $\lambda_i$  – гранична рухливість і-того іона;  $z_i$  – заряд і-того іона;  $R_i$  – умовний радіус іона.

Для нескінченно розведеного розчину справедливим є закон Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.17)$$

Таблиця 3.3

Розраховані середні величини концентрації дірок у рідких сумішах складу  $y\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$

Система	x	T, K	Концентрація дірок, моль/дм <sup>3</sup>
0,5ChCl:1CrCl <sub>3</sub> :xH <sub>2</sub> O	6	333	4,17·10 <sup>-4</sup>
		353	3,79·10 <sup>-4</sup>
	18	298	3,00·10 <sup>-2</sup>
		333	2,69·10 <sup>-2</sup>
		353	2,25·10 <sup>-2</sup>
	2,5ChCl:1CrCl <sub>3</sub> :xH <sub>2</sub> O	6	333
353			5,41·10 <sup>-6</sup>
12		298	7,07·10 <sup>-3</sup>
		333	4,99·10 <sup>-3</sup>
		353	4,67·10 <sup>-3</sup>
18		298	6,03·10 <sup>-2</sup>
		333	4,62·10 <sup>-2</sup>
		353	4,26·10 <sup>-2</sup>

Отже, з урахуванням наведених рівнянь можна записати наступний вираз для питомої електропровідності низькотемпературних іонних рідин [139]:

$$\chi = \frac{z^2 e_o F \rho}{6\pi \eta M} (R_+^{-1} + R_-^{-1}) \quad (3.18)$$



Для молярної електропровідності з виразу (3.18) випливає наступне рівняння:

$$\lambda = \frac{\chi}{\rho/M} = \frac{z^2 e_o F}{6\pi\eta} (R_+^{-1} + R_-^{-1}) \quad (3.19)$$

З аналізу рівнянь (3.18) і (3.19) випливають наступні висновки. По-перше, питома електропровідність низькотемпературних іонних рідин не залежить *безпосередньо* від концентрації іонних компонентів у системі. Вплив концентрації на питому електропровідність проявляється тільки *опосередковано* через відповідні зміни густини, середньої молярної маси, в'язкості розчину та розміру іонів.

По-друге, рівняння (3.19) є теоретичним обґрунтуванням добре відомого експериментального спостереження, відповідно до якого практично всі DES підкорюються правилу Вальдена-Писаржевського:

$$\lambda\eta = \text{const} . \quad (3.20)$$

Правило Вальдена-Писаржевського первісно було запропоновано і теоретично обґрунтовано для пояснення впливу природи розчинника на граничну рухливість іонів (тобто, точно кажучи, у рівняння Вальдена-Писаржевського, на відміну від формули (3.19), повинна входити величина  $\lambda^\circ$ , а не  $\lambda$ ). Однак, лінійна залежність у координатах  $\ln\lambda$ ,  $\ln\eta^{-1}$  (що випливає з (3.20)) спостерігалася для різноманітних типів DES [139]. Більш того, у великій кількості випадків [42, 139-141] лінійна залежність справедлива і в координатах  $\ln\chi$ ,  $\ln\eta^{-1}$ , що не може бути поясненим на підставі правила Вальдена-Писаржевського (3.20), але очевидно випливає з рівняння (3.18), якщо у першому наближенні вважати, що при варіюванні тими чи іншими параметрами системи (концентрація компонентів тощо) всі величини у

правій частині (3.18), окрім в'язкості, залишаються приблизно сталими. Справді, аналіз численних літературних даних показує, що радіус іонів, густина та середня молекулярна маса при зміні якісного та кількісного складу іонної рідини і (або) температури можуть змінитися щонайбільше у кілька разів, а от в'язкість і одночасно електропровідність можуть при цьому змінитися на кілька порядків [19, 42, 138-141].

Таким чином, одну з ключових ідей, викладену у статті Ебботта [139], можна резюмувати наступним чином: рівняння Вальдена-Писаржевського виконується для низькотемпературних іонних рідин, які завідомо не є ідеальними розчинами чи гранично розбавленими розчинами (стосовно концентрації іонів), через те, що міграція іонів здійснюється шляхом їх «перескоків» до дірок, концентрація яких надзвичайно мала. Тому ці системи можна вважати нескінченно розведеними стосовно вакансій, які виступають у ролі фактичних переносників електричного заряду.

Нарешті, наявність прямолінійної залежності у координатах  $\ln\chi$ ,  $\ln\eta^{-1}$  може слугувати критерієм того, що певна фізико-хімічна система належить до низькотемпературних іонних рідин і закономірності перенесення заряду в ній у зовнішньому електричному полі описується на підставі уявлень щодо міграції вакансій, концентрація яких настільки низька, що ця система може розглядатися як нескінченно розведена (стосовно вакансій) навіть при дуже високій концентрації іонних компонентів [139, 142].

На рис. 3.15 наведені залежності логарифму молярної електропровідності від логарифму в'язкості (оберненої в'язкості) для досліджених рідких систем, що містять хром(III) хлорид, холін хлорид і воду.

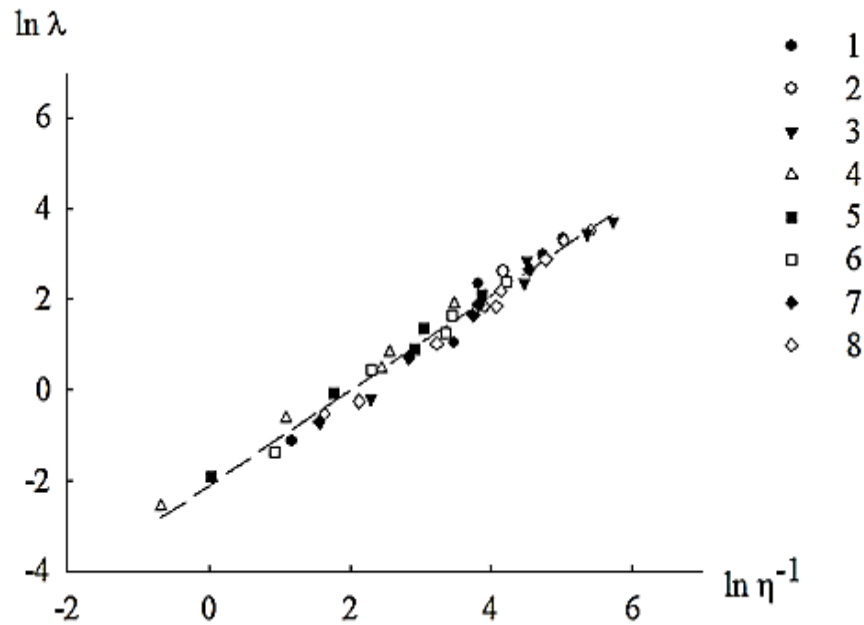


Рисунок 3.15 – Залежність логарифму молярної електропровідності від логарифму плинності для сумішей складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  (1-3) та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  (4-8), де температура має значення 1, 6 –  $60^\circ\text{C}$ ; 2, 7 –  $70^\circ\text{C}$ ; 3, 8 –  $80^\circ\text{C}$ ; 4 –  $40^\circ\text{C}$ ; 5 –  $50^\circ\text{C}$

Як видно, всі експериментальні дані, отримані для різних температур і різних співвідношень між кількістю хром(III) хлориду, холін хлориду та води, добре вкладаються на пряму залежність, що відповідає рівнянню (3.19) (розрахований коефіцієнт лінійної регресії дорівнює 0,98). При цьому тангенс кута нахилу цієї залежності близький до одиничного значення (обчислене значення дорівнює 1,05), що тривіально випливає з рівняння (3.19) і притаманно для надзвичайно широкого спектра різноманітних низькотемпературних іонних рідин [138, 139, 142].

На підставі цих даних можна зробити висновок про те, що електропровідність всіх зазначених фізико-хімічних систем описується теорією міграції іонів за механізмом пересування їх у вакансії, що з'являються у рідині, і при цьому концентрація цих дірок надзвичайно низька (нескінченно розведені розчини) [139].

Слід вказати, що варіювання співвідношеннями хлориду холіну, хлориду хрому та води у рідкій суміші може вплинути на величини  $R_i$  тобто розміри іонів. У роботі [43] показано, що в іонних рідинах, які досліджені в даній роботі, тривалентний хром зв'язаний у комплекси наступного складу:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ , причому у системі завжди наявна суміш вказаних комплексів, співвідношення між концентраціями яких залежить від вмісту хром(III) хлориду та холін хлориду. Підвищення концентрації води сприяє зростанню кількості внутрішньосферно координованих молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а збільшення концентрації холін хлориду приводить до збільшення кількості іонів  $\text{Cl}^-$  у внутрішній сфері. Очевидно, що ці зміни у складі комплексів у першому наближенні не повинні суттєво впливати на середній їх розмір і можна з достатньою точністю вважати величини  $R_i$  приблизно сталими. Зміна співвідношення між концентраціями зазначених комплексів тривалентного хрому, яка супроводжує зміну співвідношення між «аналітичними» концентраціями хром(III) хлориду, холін хлориду і води, повинна у той чи інший спосіб впливати також і на величину  $z$  у рівнянні (3.19). Ясно, що для складної суміші іонів з різними електричними зарядами це рівняння стає не у повній мірі коректним, оскільки у такому разі в нього слід підставляти певний «ефективний» заряд іонів, або перетворити цю формулу у більш складну, яка б включала внески зарядів і розмірів всіх іонів, присутніх у рідкій суміші, з урахуванням їх концентрації. Ми не ставили перед собою задачу виведення такого складного рівняння, оскільки з інтуїтивних міркувань є очевидним, що це суттєво не вплине на кінцеві висновки, а саме: при зміні температури та концентрації компонента в іонній рідині вирішальним чинником, що визначає відповідні зміни електропровідності у рівняннях (3.18) і (3.19), є, головним чином, зміна в'язкості системи. Зміни у величинах, що характеризують розмір іонів та їх електричний заряд, визначають лише певний розкид точок біля прямої лінії на рис. 3.15.

## Висновки до розділу 3

1. Досліджено вплив вмісту води у низькотемпературних евтектичних іонних рідинах, що містять  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ChCl}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  у молярних співвідношеннях 1:0,5:x та 1:2,5:x, відповідно, де  $x = 6, 9, 12, 15$  або  $18$ , на густину, в'язкість поверхневий натяг та електропровідність в інтервалі температур від  $25$  до  $80^\circ\text{C}$ . Показано, що введення додаткової води та підвищення температури сприяють зменшенню густини, поверхневого натягу, в'язкості та суттєвому підвищенню електропровідності.

2. Розрахунки, проведені на підставі теорії вакансій, показали, що при зростанні кількості води збільшується середній розмір дірок у іонній рідині, що приводить до полегшення рухомості іонів і зниження енергій активації в'язкої течії та електропровідності у системі.

3. Вода, що вводиться до досліджуваних DES, може розглядатися як додатковий донор водневих зв'язків. Змінення вмісту води у системі дозволяє гнучко керувати комплексом фізико-хімічних властивостей іонних рідин.

4. На підставі теоретичної концепції про механізм міграції в низькотемпературних іонних рідинах, розвинутий Ебботтом, доведено, що для систем, що відповідають дослідженим інтервалам вмісту доданої води ( $x \leq 18$ ), зберігається специфічний механізм міграції іонів шляхом перескоків до вакансії, і тому ці системи слід розглядати як іонні рідини, а не як концентровані водні розчини.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [140, 141, 143-148].

## РОЗДІЛ 4

### Електроосадження покриттів з низькотемпературних евтектичних розчинників, що містять іони Cr(III)

#### 4.1 Електроодні процеси

Добре відомо [112], що електрохімічне відновлення іонів тривалентного хрому у водних електролітах відбувається стадійно і, як правило, супроводжується спільним виділенням водню. У цьому контексті було доцільним дослідити кінетику електровідновлення іонів Cr(III) з електролітів на основі DES, серед іншого за умови додавання до цих систем певної кількості води.

На рис. 4.1 наведені циклічні вольтамперограми, отримані на платиновому електроді у сумішах складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ . Розгортка потенціалу була розпочата від стаціонарного потенціалу (приблизно 0 В відносно Ag квазі-електроду порівняння) у напрямку негативних значень потенціалу, потім після зміни напрямку розгортки продовжена у бік анодних значень і, нарешті, потенціал повертався до вихідного (стаціонарного значення).

Площадка граничного катодного струму на первинному катодному скані при  $-0,5 \dots -0,8$  В відповідає відновленню іонів Cr(III) до Cr(II) [67, 68]. Експерименти з електролізу, що проводилися при сталому значенні потенціалу, обраного у зазначеному інтервалі, показали, що осад металічного хрому за цих умов на катоді не утворюється.

При подальшому зсуві потенціалу у катодний бік спостерігається практично експоненційне зростання струму. При цьому на катоді на цій ділянці потенціалів відбувається утворення хромового осаду (спостерігається візуально і підтверджується наведеними нижче даними енергодисперсійного рентгенівського аналізу). Окрім того, починає помітно виділятися

газоподібний водень. Це дає підстави вважати, що на ділянці росту катодних струмів ( $\sim -0,8$  В і нижче) проходять одночасні процеси осадження хрому (через розряд проміжних продуктів Cr(II)) та реакція виділення водню. Після змінення напрямку сканування потенціалу (у анодний бік) катодні ділянки вольтамперних кривих у деяких випадках перетинаються (на них формуються "петлі"), що, як відомо [67], характерне для катодних процесів з утворенням на поверхні зародків металічної фази.

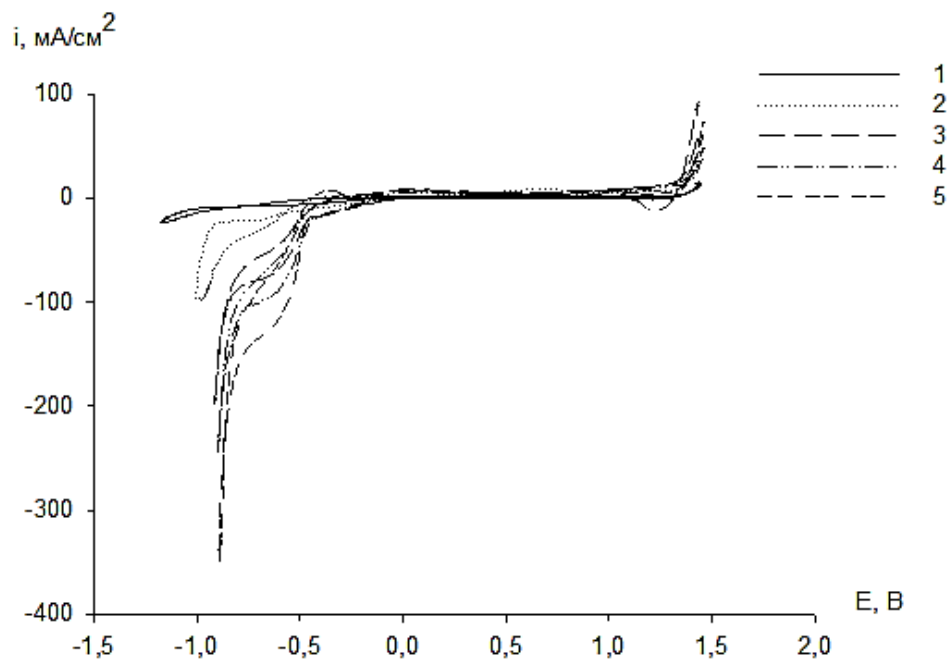


Рисунок 4.1 – Циклічні вольтамперограми отримані при  $70^{\circ}\text{C}$  на Pt-електроді в низькотемпературних евтектичних розчинниках складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 6$  (1),  $x = 9$  (2),  $x = 12$  (3),  $x = 15$  (4),  $x = 18$  (5).

Швидкість розгортки потенціалу  $100$  мВ/с

На отриманих вольтамперограмах наявні дві слабо виражені хвилі окиснення приблизно при  $-0,4$  В і  $0$  В, які пов'язані, напевне, з розчиненням металічного хрому, осадженого під час катодної розгортки, та з окисненням іонів Cr(II) до Cr(III), відповідно [67]. Суттєва різниця між потенціалами

напівхвиль відповідних катодних та анодних процесів, що складає кілька сотень мілівольт, вказує на необоротний характер електрохімічних процесів.

Таким чином, у електролітах дослідженого складу, як і у водних розчинах [112] та іонних рідин і інших DES різного складу [43, 67, 68, 70], процес електроосадження хрому відбувається ступінчасто: на першій стадії іони Cr(III) відновлюються до Cr(II), а потім при розряді інтермедіатів – іонів Cr(II) – утворюється металічний хром.

Зазначимо, що отримані результати вольтамперометричних досліджень у цілому схожі на описані раніше [43, 67, 68] для сумішей з близьким до досліджуваного у даній роботі складом (однак, наведені у літературі поляризаційні криві, очевидно, сильно спотворені унаслідок некомпенсованої омичної складової).

Після повного розчинення хромового осаду з платиного електроду при  $E > 1,2$  В спостерігається зростання анодного струму. Це може бути пов'язано з реакцією виділення хлору на платині за рахунок окиснення хлорид-іонів. Після зміни напрямку сканування потенціалу (у катодний бік) на вольтамперограмі виникає невеликий пік катодного струму (при  $+1,1 \dots +1,2$  В). Припускається [73], що поява цього піку струму обумовлена відновленням деяких компонентів DES, що частково окислилися на анодному скані (втім, природа цих електрохімічних процесів остаточно не встановлена).

При обговоренні впливу вмісту води на катодні струми відновлення Cr(III), слід відмітити, що поляризаційні криві на рисунку 4.1 були отримані з використанням Ag-дроту як псевдоелектроду порівняння, розташованого у електроліті того ж складу і при тій же температурі. Можна припустити, що оскільки досліджувані електроліти містять різну кількість води і, відповідно, різні концентрації (а, значить, і активності) хлорид-іонів, то рівноважний потенціал псевдоелектроду порівняння може дещо змінитися, що могло б призвести до некоректної інтерпретації результатів вимірювань.



Для того, щоб з'ясувати, наскільки суттєво змінюється потенціал Ag-електрода у досліджуваних електролітах при змінній вмісту додаткової води, його значення були виміряні стосовно водного хлоридсрібного електроду, насиченого KCl (табл. 4.1). При проведенні таких вимірювань на межі контакту водного розчину та іонної рідини неминуче виникає дифузійний потенціал. Оскільки з боку водного електроліту рухомість іонів  $K^+$  і  $Cl^-$ , очевидно, вища і, як відомо, приблизно однакова для катіона і аніона [149], то ми вважаємо, що стрибком дифузійного потенціалу у першому наближенні можна знехтувати.

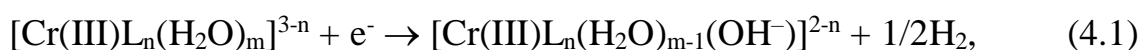
Таблиця 4.1

Потенціали Ag-електроду в електролітах складу  $2,5ChCl:1CrCl_3:xH_2O$ , виміряні відносно водного насиченого хлоридсрібного електроду при температурі  $25^\circ C$

x	E, мВ
6	-255
9	-252
12	-239
15	-224
18	-205

Зсув рівноважного потенціалу Ag-електрода порівняння (який у розчині з великим вмістом аніонів  $Cl^-$  фактично є електродом другого роду) у бік більш позитивних значень при додаванні води до системи (табл. 4.1), очевидно, пояснюється зниженням активності хлорид-іонів за рахунок розбавлення електроліту. Спостережені зміни є вельми несуттєвими (збільшення потенціалу лише на 50 мВ при зростанні x від 6 до 18), тому на тлі суттєвого впливу зміни вмісту води в електроліті на розташування хвиль струму на вольтамперограмах (рис. 4.1) цими змінами можна знехтувати.

Характеризуючи вплив вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  на кінетику електровідновлення  $\text{Cr(III)}$ , слід зазначити, що зростання концентрації води приводить до зсуву експоненційної ділянки  $i, E$ -кривої у бік більш позитивних значень. З одного боку, такий ефект узгоджується з наявними літературними даними про прискорення процесів розряду іонів металів з DES при введенні в них води [43, 78, 122, 150], які наразі ще не отримали задовільної теоретичної інтерпретації. З іншого боку, спостережені нами ефекти зростання струму можуть бути пояснені у рамках концепції, розвинутої В.Ф. Варгалюком та співавторами, про каталітичну дію аквакомплексів хрому на реакцію виділення водню, що відбувається спільно з відновленням  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(II)}$  відповідно до наступної умовної реакційної схеми [151, 152]:



де L – ліганд (хлорид-іон).

На даному етапі складно дати більш детальну трактовку спостереженим явищам.

Як видно з отриманих даних (рис. 4.1), гранична густина струму неповного відновлення  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(II)}$  зростає зі збільшенням вмісту води. В цьому контексті варто зазначити, що вплив вмісту додатково введеної до системи води на величину граничного струму відновлення іонів хрому(III) проявляється у результаті дії двох чинників: з одного боку, введення води суттєво знижує в'язкість електроліту (див. вище розділ 3), що веде до підвищення швидкості перенесення, а, з іншого боку, – дещо зменшує концентрацію іонів  $\text{Cr(III)}$  за рахунок певного розведення системи, що повинно знижувати граничний струм. Напевне, перший з названих ефектів (зниження в'язкості) є основним і превалюючим. Окрім того, максимальний струм на вольтамперних кривих збільшується за рахунок додаткової складової, обумовленої електрокаталітичним процесом (4.1).

Що стосується впливу води на струм відновлення Cr(II) до Cr(0), то на цій ділянці вольтамперограми електроосадження хрому супроводжується спільним інтенсивним виділенням водню, і тому отримані  $i, E$ -криві стають малоінформативними з огляду на необхідність визначення парціальних густин окремих електродних реакцій з урахуванням відповідних виходів за струмом. Характер впливу додавання води на вихід за струмом реакції осадження металу буде проаналізований нижче.

Слід зазначити, що протікання реакції виділення водню може призводити до формування біля електродної поверхні малорозчинних гідроксидних сполук Cr(III), що блокують електродну поверхню і мають схильність до впровадження у металопокриття [112]. Зрозуміло, що додавання води може викликати прискорення цих процесів через зростання швидкості електрохімічного розряду Гідрогену.

Окрім того, відомо, що в електролітах хромування на основі солей Cr(III), що додатково містять деякі органічні компоненти, можливе співосадження Карбону з утворенням хром-карбонівих гальваноосадів [153-169]. Відзначимо, що спільне осадження Карбону з хромом характерно не тільки для електролітів на основі його тривалентних сполук, але і для хромовоокислих розчинів [106, 153, 170-175], а також при співосадженні сплавів хрому з залізом, нікелем, кобальтом [176-180].

Результати локального енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) отриманих хромових покриттів показали, що їх поверхня, головним чином, складається з Хрому (близько 86%), також виявлено Оксиген, Карбон та Хлор (рис. 4.2, табл. 4.2).

Присутність невеликої кількості Хлору, скоріш за все, пояснюється оклюзією хлорид-іонів з електроліту. Виявлення Оксигену пов'язано, напевне, з тим, що хром легко пасивується, і пасивна плівка, яка утворюється на поверхні металу, зазвичай відповідає гідратованій формі оксиду  $Cr_2O_3$  [181]. Окрім того, наявність Оксигену може бути викликана включенням у покриття певної кількості малорозчинних гідроксидних сполук хрому,

утворення яких не виключено при електроосадженні за умов спільного виділення водню на катоді.

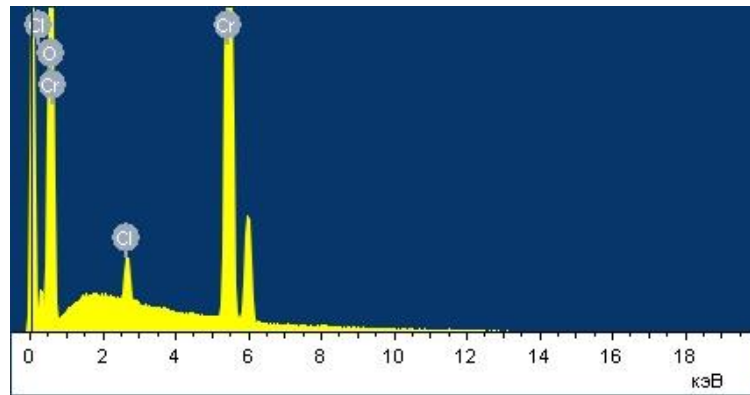


Рисунок 4.2 – EDX-спектри поверхні гальваноосадів, отриманих з електроліту складу  $2,5\text{CrCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при  $i = 7 \text{ А/дм}^2$  та  $t = 40^\circ\text{C}$

Таблиця 4.2

Результати визначення локального складу поверхні хромових гальваноосадів методом EDX (спектр наведено на рис. 4.2)

Хімічний елемент	Вміст, мас. %
Cr	83,04
O	10,25
Cl	0,97
C	5,74

Присутність в гальваноосадах Карбону може бути пов'язана з впровадженням цього елемента в покриття внаслідок взаємодії атомів Cr з адсорбованими молекулами органічних компонентів електроліту за так званим "хімічним" механізмом [115]. Відповідно до розвинутих у цитованій роботі уявлень, молекули органічних сполук, що адсорбуються на поверхні свіжеосаженого хрому, піддаються відновлювальній деструкції з включенням Карбону у структуру осаду.

Відповідно до даних EDX аналізу зміна густини струму та температури практично не впливає на хімічний склад поверхні.

Слід зазначити, що спектри EDX є напівкількісним аналізом електроосаджених покриттів, оскільки хімічний склад поверхневого шару, в принципі, може дещо відрізнитись від складу глибинних шарів покриття. Тому був проведений хімічний аналіз вмісту Cr в покриттях, отриманих з розглянутого електроліту на основі DES. Цей аналіз включав повне розчинення хромового осаду у водному розчині HCl та визначення вмісту іонів хрому. Рисунок 4.3 показує залежність вмісту Cr в покриттях від густини струму та температури, за якої проведено електроліз. У першому наближенні можна вважати, що вміст Cr в гальваноосадах становить ~80 мас.% і майже не залежить від температури електроліту та густини струму (принаймні, у досліджених інтервалах). Видно, що результати хімічного аналізу добре узгоджуються з результатами, отриманими методом EDX.

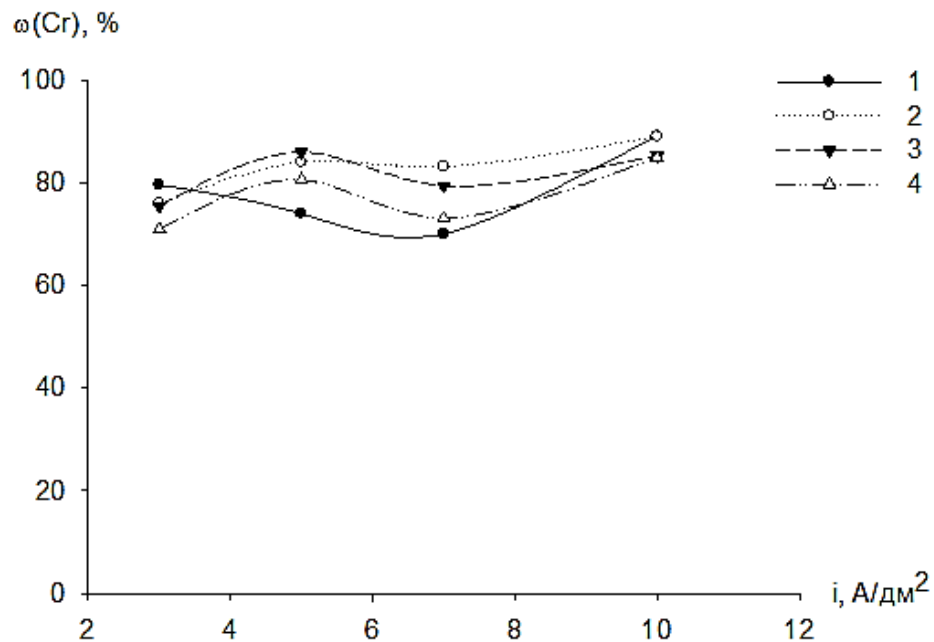


Рисунок 4.3 – Вплив густини струму на вміст Cr в гальванічних покриттях, одержаних з електроліту складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  (1),  $40^\circ\text{C}$  (2),  $50^\circ\text{C}$  (3),  $60^\circ\text{C}$  (4)

Як було виявлено раніше [115, 117], включення Карбону в гальваноосади перешкоджає поверхневій дифузії ад-атомів Хрому та забезпечує утворення аморфних або нанокристалічних структур, де Хром може існувати у вигляді нанокристалічних фаз карбіду хрому. Дійсно, як впливає з результатів рентгенівської дифракції (рис. 4.4, а), на отриманих дифрактограмах наявні розмиті (дифузні) рефлекси, що відповідають утворенню аморфного хрому. Наявність широкого піку, що походить від аморфізованого хрому, надзвичайно ускладнює ідентифікацію рефлексів карбон-вмісних фаз. Втім, як показано у роботах [118, 120], термічна обробка аморфних шарів Cr–C при температурах 400–600°C приводить до їх кристалізації, і на дифрактограмах з'являються характерні піки, пов'язані з карбідами хрому.

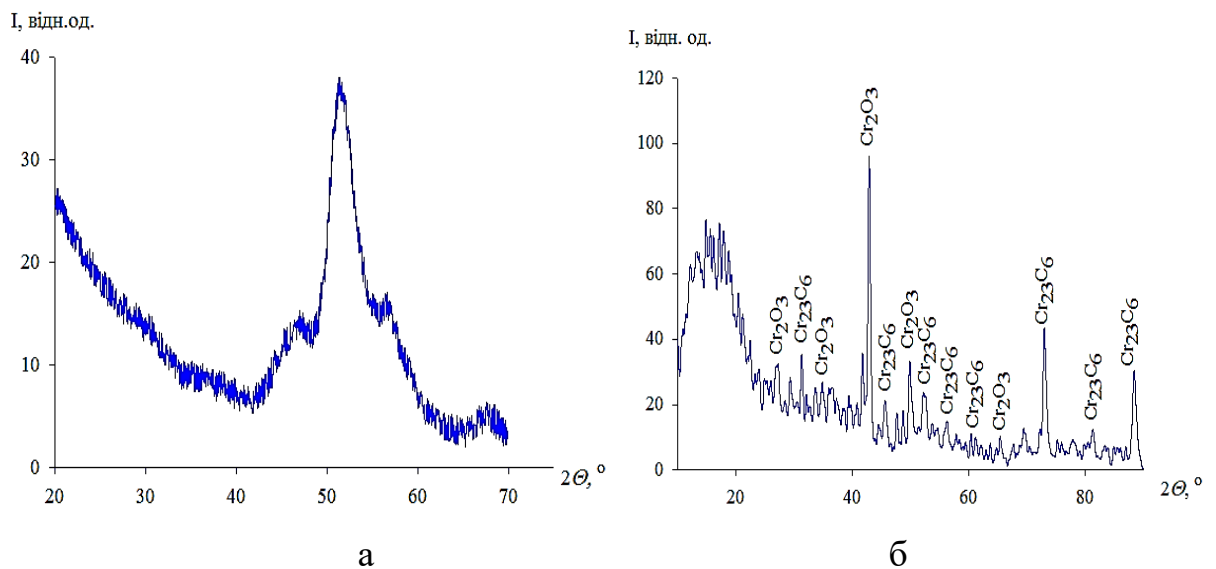


Рисунок 4.4 – Дифрактограми хромових осадів без відпалу (а) та після відпалу (б) протягом 1 год при  $t = 500^{\circ}\text{C}$ , з електроліту складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при  $i = 7 \text{ А/дм}^2$  та  $t = 40^{\circ}\text{C}$

Дійсно, як впливає з даних, наведених на рис. 4.4, б, на дифрактограмах покриттів, відпалених при  $500^{\circ}\text{C}$ , спостерігаються виражені дифракційні піки, що відповідають фазам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Утворення піків оксиду хрому

пояснюється формуванням цієї фази у результаті окиснення хромової поверхні (відпал проводився за умов природної аерації). Наявність дифракційних максимумів карбіду хрому  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  є додатковим підтвердженням впровадження Карбону у покриття при електроосадженні з досліджених електролітів на основі DES.

## 4.2 Електроосадження покриттів

Вихід за струмом (BC) є однією з найважливіших характеристик процесу електроосадження хрому. Значення BC реакції електроосадження хрому визначалися для парціальної триелектронної бруто-реакції  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  з урахуванням вмісту хрому у покриттях (за результатами хімічного аналізу). Електроосадження проводили у електролітах, що містять різну кількість доданої води, при двох розглянутих у попередньому розділі мольних співвідношеннях між холін хлоридом та хром(III) хлоридом:  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$  та  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$  (тобто, при евтектичному та неевтектичному співвідношеннях).

### 4.2.1 Електроосадження з електролітів складу $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$

На рис. 4.5 зображений вплив вмісту додаткової води на вихід за струмом реакції електроосадження хрому для системи складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:\text{xH}_2\text{O}$  при різних температурах за умов гальваностатичного електролізу.

Як видно, зростання вмісту води у системі має своїм наслідком суттєве зниження виходу за струмом реакції електроосадження хрому. Логічно пов'язати такий характер залежності із підвищенням швидкості парціального процесу електровиділення водню, на який, як відомо [112, 114], у водних електролітах витрачається переважна частка електрики, і тому вихід за струмом реакції осадження хрому у "традиційних" (водних) системах не

перевищує 10–15%. Введення додаткової води збільшує концентрацію донорів протонів у системі, а, отже, і швидкість парціальної реакції виділення водню, що призводить до спостереженого різкого падіння виходу за струмом процесу електроосадження металевого покриття.

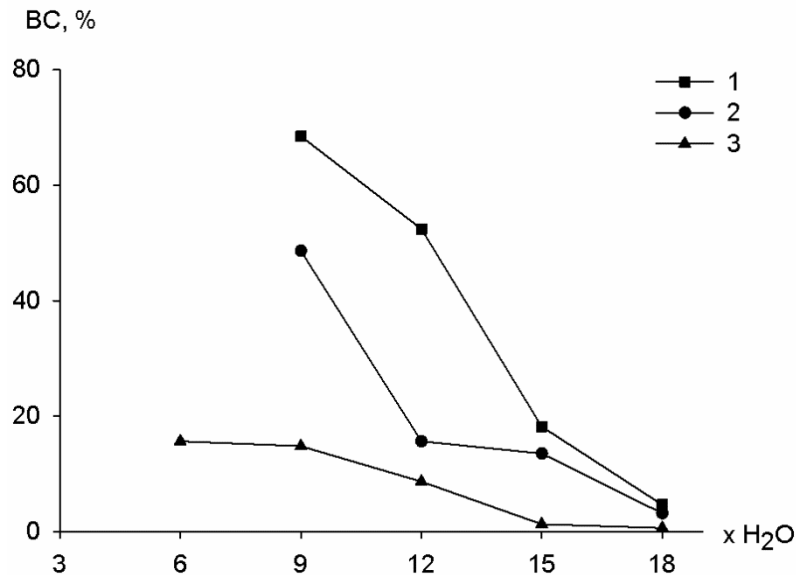


Рисунок 4.5 – Вплив вмісту води на вихід за струмом реакції електроосадження хрому для систем складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  (1),  $50^\circ\text{C}$  (2),  $60^\circ\text{C}$  (3);  $i = 10 \text{ А/дм}^2$ ,  $\tau = 20 \text{ хв}$

Вихід за струмом реакції осадження хрому знижується при підвищенні температури, що є типовим для цього процесу [182].

Варто зазначити, що, як видно з рис. 4.5, визначення виходу за струмом у системі без додаткової води ( $x = 6$ ) проведене лише за найбільшої з використаних температур ( $60^\circ\text{C}$ ). Це пов'язано з вельми низькою електропровідністю систем такого складу (див. розділ 3), що, очевидно, призводить до неприпустимо високих значень омичної складової напруги на електролізері. Представляє інтерес оцінити омичну складову за допомогою рівняння закону Ома, записаного у наступному вигляді:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{i}{\chi}, \quad (4.2)$$



де  $\frac{d\varphi}{dx}$  – градієнт потенціалу,  $i$  – густина струму,  $\chi$  – питома електропровідність.

Якщо підставити у рівняння (4.2) значення  $i = 1000 \text{ А/м}^2$ , що близьке до типових при хромуванні величин, а також найбільше з експериментально визначених значення електропровідності ( $0,590 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  при  $80^\circ\text{C}$ ), то отримуємо  $\frac{d\varphi}{dx} \approx 1695 \text{ В/м}$ . Якщо тепер прийняти значення міжелектродної відстані  $\sim 5 \text{ см}$  (що реально для процесів хромування), то падіння напруги за рахунок омичної складової в такому випадку буде становити  $\sim 85 \text{ В}$ . Очевидно, що такі величини практично не можна реалізувати за допомогою стандартних джерел струму як у лабораторних умовах, так і в умовах реального виробництва. Навіть, якщо використати для проведення електролізу спеціальні джерела струму з високою вихідною напругою, інтенсивне тепловиділення за рахунок джоулевого тепла буде призводити до локального неконтрольованого перегріву електроліту, що негативно відобразиться на процесі електроосадження металу. Окрім того, низька електропровідність має наслідком знижену покривельну здатність електроліту, що є надзвичайно небажаним при електроосадженні хрому. Отже, низькотемпературні евтектики, запропоновані раніше в роботах [61, 66], мають сумнівні перспективи з огляду їх безпосереднього застосування для електроосадження хромових покриттів.

Зі збільшенням густини струму вихід за струмом реакції електроосадження хрому зростає (табл. 4.3), що, зазвичай притаманне для електролітів хромування на основі солей Cr(III) [182]. Варто підкреслити, що за певних умов електролізу вихід за струмом реакції осаження хрому становить 50–60% і навіть більше, що практично недосяжно у випадку використання стандартних водних хромовокислих електролітів. Високі

виходи за струмом є суттєвою перевагою електролітів хромування на основі DES.

Слід зазначити, що покриття, отримувані з електроліту  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ , незалежно від кількості доданої води (в інтервалі  $x = 6-18$ ) та температури і катодної густини струму, мають незадовільний зовнішній вигляд: вони є темними і неблiskучими. Хоча при невисоких густинах струму спостерігається гарна адгезія осадів до основи, при підвищених густинах струму ( $10 \text{ A}/\text{дм}^2$ ) утворюються порошкоподібні гальваноосади, погано зчеплені з основою.

Зазначені ефекти, напевне, пов'язані з інтенсивним утворенням гідроксосполук Cr(III), викликаним виділенням водню. Утворення темно-зелених плівок гідроксидів Cr(III), що мають незадовільну адгезію до основи і легко видаляються при промиванні, візуально фіксується після електроосадження з електролітів, що містять найбільшу з досліджених кількість води ( $x = 18$ ).

Таблиця 4.3

Вплив густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$

( $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20 \text{ хв}$ )

X	$i$ , $\text{A}/\text{дм}^2$	BC, %
9	5	58,4
	10	68,5
12	5	52,4
	10	57,2
15	5	8,0
	10	18,6
18	5	0
	10	4,6

Таким чином, на наш погляд, хоча із рідких сумішей евтектичного складу  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  і можливе формування покриттів з відносно високим виходом за струмом, вони все ж є малоперспективними з огляду на осадження високоякісних, блискучих гальванопокриттів із задовільною адгезією до основи.

#### 4.2.2 Електроосадження з електролітів складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$

Раніше авторами [67] для отримання високоякісних блискучих осадів хрому було рекомендовано використовувати неевтектичне співвідношення між холін хлоридом та хром(III) хлоридом (а саме:  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ ). Нами було проведене дослідження впливу кількості доданої води та умов електролізу на вихід за струмом реакції осадження хрому та зовнішній вигляд покриттів, отриманих із системи з таким складом. Зазначимо, що, як і у попередньому випадку (евтектичне співвідношення компонентів), ми не проводили вивчення електроосадження із електролітів без додаткової води (при  $x=6$ ) через низьку електропровідність та відповідну дуже високу омичну складову падіння напруги на електролізері.

Як видно з даних рис. 4.6, вихід за струмом реакції електроосадження хрому різко знижується зі збільшенням вмісту води в електроліті. Варто зазначити, що при найбільшому з досліджених вмісті води ( $x = 18$ ) спостерігається не лише критично низьке зниження ВС (до  $\sim 4\%$ ), але й утворення на поверхні плівки погано зчеплених з основою гідроксидних сполук тривалентного хрому темно-зеленого кольору. При меншому вмісті води ( $x = 9, 12$  та  $15$ ) на катоді формуються рівномірні напівблискучі покриття із задовільним виходом за струмом. Враховуючи сприятливий вплив додавання води на в'язкість та електропровідність електроліту, з одного боку, та небажане зниження виходу за струмом при зростанні величини  $x$ , можна стверджувати, що найбільш оптимальним для

електроосадження високоякісних покриттів є використання рідких сумішей з певним "проміжним" вмістом води ( $x = 15$ ).

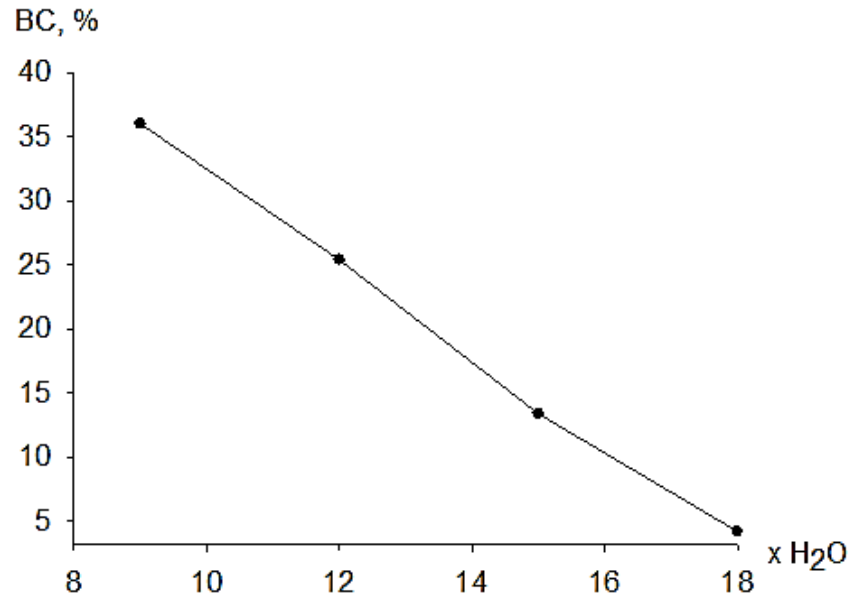


Рисунок 4.6 – Вплив води на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$   
( $i = 3 \text{ A/дм}^2$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20 \text{ хв}$ )

Слід вказати, що у роботі [67] було рекомендовано використовувати для отримання хромових покриттів електроліт наступного складу:  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 20 \text{ мас.}\% \text{ H}_2\text{O}$ , що в перерахунку на мольні співвідношення близьке до системи  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$ . Підкреслимо, що у цитованому дослідженні склад електроліту був запропонований без жодного обґрунтування.

Таким чином, використання іонних рідин з підвищеним у порівнянні з евтектичним, вмістом холін хлориду, відповідно до отриманих даних, дозволяє отримувати більш якісні блискучі покриття, що може бути пов'язаним з послабленням тенденції до гідроксоутворення Cr(III) на катоді. Напевне, це пояснюється підвищенням концентрації хлорид-іонів в системі і відповідними змінами у складі комплексних іонів тривалентного хрому, що

присутні у електроліті. Дійсно, згідно з результатами дослідження [43] у рідкій суміші холін хлориду, хром(III) хлориду та води іони Cr(III) знаходяться у вигляді складної суміші комплексів  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_n]^{3-n}$ , де  $m+n=6$ , причому середнє значення  $m$  знижується при зменшенні кількості доданої води та збільшенні концентрації хлорид-іонів (тобто, при зростанні концентрації холін хлориду). Очевидно, що зменшення кількості внутрішньосферно-координованих молекул води у загальному випадку повинно сприяти послабленню тенденції до гідроксоутворення, що і спостерігається в експериментах.

Порівняння величин виходу за струмом реакції електроосадження хрому у електролітах  $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  і  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  за всіх інших однакових умов електролізу (температура, густина струму) показує, що ВС є вищим для системи неевтектичного складу. Логічно припустити, що такий ефект пов'язаний із збільшенням швидкості парціальної реакції осадження металу, що, в свою чергу, може бути пояснене із вказаними змінами у складі комплексів, що розряджаються (мається на увазі зростання середньої кількості внутрішньосферно-координованих хлорид аніонів при переході до системи  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ ). Справді, у літературі описано явище каталітичного прискорення електровідновлення іонів хрому у присутності хлорид-іонів [183-185].

Як і для евтектичного співвідношення  $\text{ChCl}$  та  $\text{CrCl}_3$ , значення виходу за струмом реакції електроосадження хрому зменшуються при підвищенні температури електроліту (рис. 4.7). Втім, на відміну від описаних вище систем, у даному випадку осаджуються рівномірні світлі напівблискучі покриття, що добре зчеплені з основою. Слід зауважити, що зміна температури не впливає помітно на зовнішній вигляд осадів (принаймні, в інтервалі температур від 30 до 70°C). З огляду на сприятливий вплив температури на в'язкість і електропровідність, з одного боку, і зниження виходу за струмом реакції електроосадження хрому з підвищенням

температури, з іншого боку, можна зробити висновок, що найбільш прийнятними значенням температури є приблизно 40–50°C.

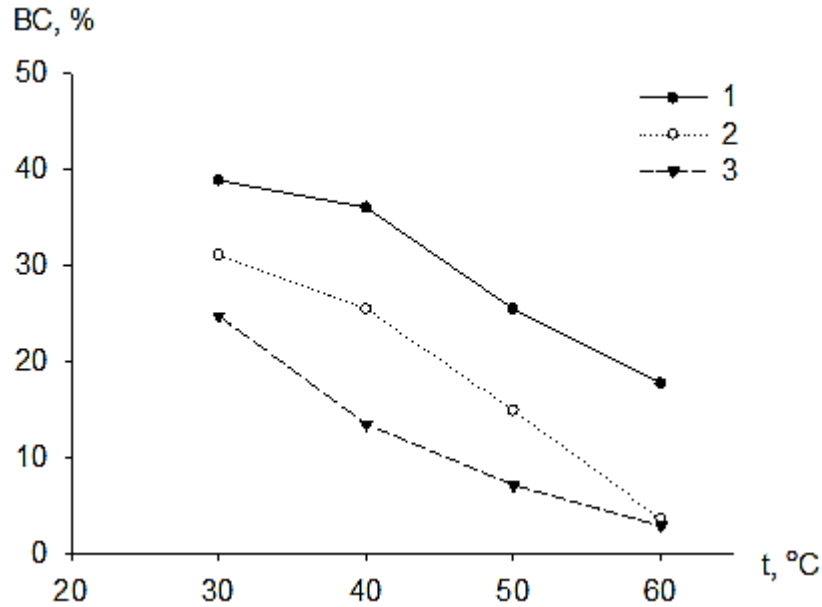


Рисунок 4.7 – Вплив температури на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу  $2,5\text{CrCl}_2:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 9$  (1),  $x = 12$  (2),  $x = 15$  (3);  $i = 3 \text{ A/дм}^2$ ,  $\tau = 20 \text{ хв}$

Збільшення густини катодного струму приводить до зростання виходу за струмом реакції електроосадження хрому (рис. 4.8). При температурі електроліту 40–50°C світлі рівномірні покриття без "підгарів" осаджуються за густин струму до  $\sim 10 \text{ A/дм}^2$  включно.

Відомо, що однією з ключових проблем при електроосадженні хрому з водних електролітів на основі тривалентного хрому є неможливість отримання покриттів значної товщини [114, 116]. Справа у тому, що за рахунок інтенсивного виділення водню та зростання рН у приелектродному шарі формуються малорозчинні гідроксидні сполуки, що блокують електродну поверхню та включаються у структуру осаду. В результаті швидкість процесу осадження падає (через певний час після початку електролізу іноді навіть до нуля) і утворюються шорсткі покриття, що легко

розтріскуються і відшаровуються від основи. Лише у водних електролітах особливого складу та за певних режимів електролізу вдавалося отримати високоякісні осаді товщиною кілька десятків мікрометрів [114, 116].

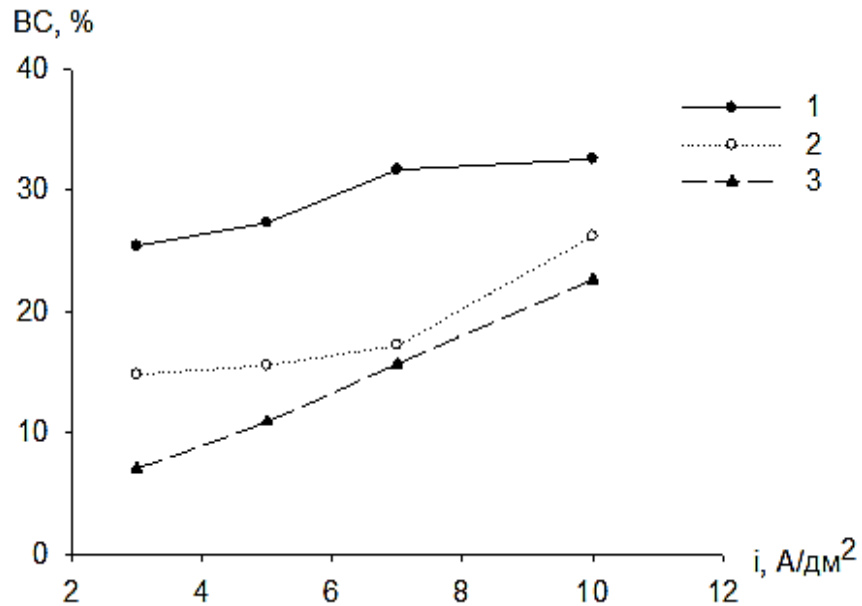


Рисунок 4.8 – Вплив катодної густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3: x\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 9$  (1),  $x = 12$  (2),  $x = 15$  (3);  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20$  хв

В даному випадку вихід за струмом реакції електроосадження хрому та швидкість процесу осадження практично не зменшуються з часом електролізу (рис. 4.9). При цьому не спостерігається погіршення зовнішнього вигляду отримуваних покриттів. Це дуже важлива особливість розглянутої системи, оскільки вона забезпечує можливість отримання не лише тонкого "декоративного" шару Cr (товщиною близько 1–2 мкм), але і товстошарового металевого покриття (товщиною декілька десятків мікрометрів), яке може бути використане при отриманні твердих і зносостійких гальванічних осадів.

Для покриттів, осаджених з електроліту, що містить  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  (молярні співвідношення), було досліджено вплив деяких чинників на морфологію поверхні та мікротвердість осадів.

Поверхня отриманих осадів утворена зі сфероїдів, що зростаються, діаметр яких знаходиться у межах приблизно від декількох до 10–20 мікрометрів (рис. 4.10).

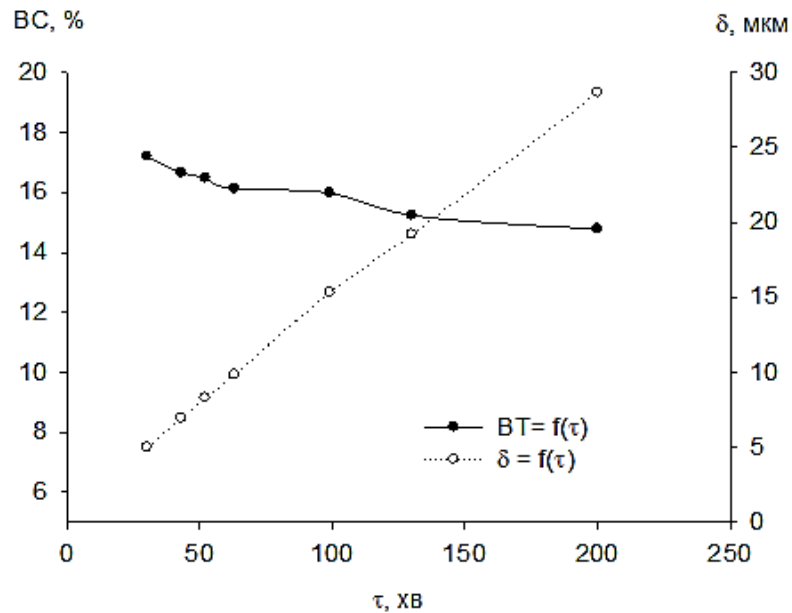
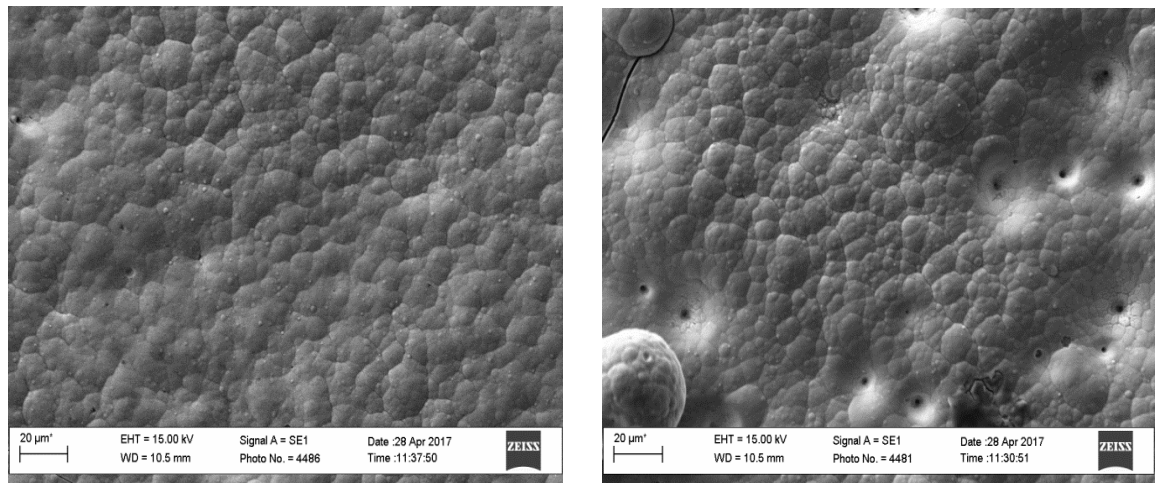


Рисунок 4.9 – Вплив тривалості електролізу на вихід за струмом реакції електроосадження хрому та на товщину покриттів з електроліту складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  ( $i = 5 \text{ А/дм}^2$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ )

При збільшенні густини струму дещо збільшується середній розмір сфероїдів на поверхні (рис. 4.10 а, б). Також на поверхні спостерігаються окремі тріщини. У цілому слід констатувати, що така морфологія поверхні є типовою для осадів, отриманих з електроліту на основі іонів Cr(III) [116, 186]. При більшій густині струму, а, отже, при більшій товщині покриття, на поверхні виникають кратероподібні западини, напевне, унаслідок, тимчасової затримки пухирців водню на поверхні. Більш детально цей ефект у зв'язку з його впливом на корозійно-захисні властивості осадів буде висвітлений у наступному розділі. Слід зазначити, що підвищення температури сприяє утворенню більш рівномірного покриття (без наявності виражених сфероїдів) (рис. 4.10, в), але це може бути наслідком малої товщині осадів (за рахунок

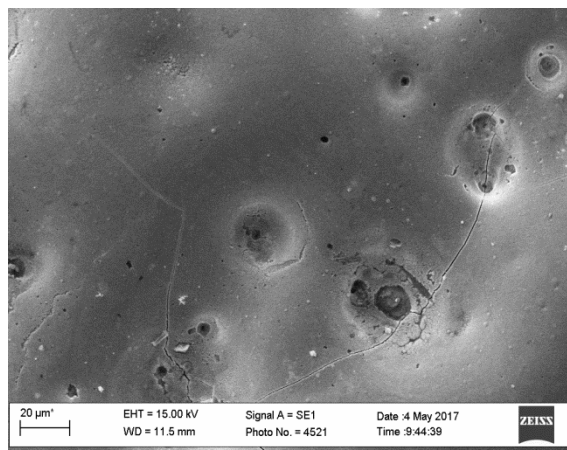


зниження виходу за струмом при осадженні). Втім, і при достатньо високій температурі електроліту на поверхні покриттів наявні дефекти у вигляді кратерів.



а

б



в

Рисунок 4.10 – SEM-зображення покриттів, отриманих з електроліту складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при різних густинах струму та температурах електроліту: а –  $7 \text{ A/дм}^2$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ , б –  $10 \text{ A/дм}^2$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ , в –  $10 \text{ A/дм}^2$ ,  $t = 70^\circ\text{C}$ , тривалість осадження 20 хв

Дані, наведені в табл. 4.4, характеризують вплив температури та густини струму на мікротвердість хром-карбоних гальваноосадів. Як видно, мікротвердість хром-карбоних покриттів трохи зменшується з підвищенням густини струму і практично не залежить від температури.

Цікаво порівняти виміряні значення мікротвердості з наведеними у літературі для покриттів, осаджених з аналогічних систем. Так, авторами [30] було показано, що використання рідкої суміші холін хлориду та хром(III) хлориду (без додавання води) дозволяє отримати відносно м'які покриття із мікротвердістю 242 кг/мм<sup>2</sup>. Лише застосування деяких спеціальних добавок до електроліту (їх природа і хімічний склад у публікації не наведена) дозволило збільшити твердість до 600 кг/мм<sup>2</sup>. Як видно з отриманих нами даних, такі значення мікротвердості (біля 600 кг/мм<sup>2</sup>) можуть бути досягнуті завдяки простому внесенню додаткової води в іонні рідини без використання будь-яких інших спеціальних добавок.

Таблиця 4.4

Вплив температури та густини струму на мікротвердість осадів, що отримані з електроліту складу 2,5ChCl:1CrCl<sub>3</sub>:15H<sub>2</sub>O

Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Температура, °С	Мікротвердість, кг/мм <sup>2</sup>
5	40	664
7	40	582
10	40	552
10	70	549

Зазначимо, що значення мікротвердості отриманих покриттів близьке до тих, що були осаджені за кімнатної температури з низькотемпературних евтектичних розчинників, утворених шляхом змішування карбаміду та хром(III) хлориду (DES четвертого типу) [30].

Хоча мікротвердість отриманих у даній роботі хром-карбонних осадів дещо нижча, ніж у товстошарових хромових покриттів з "традиційних" хромовоокислих електролітів [92–94], все ж вона досягає значень, прийнятних для багатьох практичних застосувань [30, 182].

## Висновки до розділу 4

1. Досліджено кінетичні закономірності процесів, що відбуваються при електроосадженні покриттів з DES, що містить  $2,5\text{CrCl}_2:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (мольні співвідношення), і показано, що одночасно зі ступінчастим розрядом іонів Cr(III) на катоді відбувається електрохімічне виділення водню, а також впровадження Карбону у покриття за рахунок хімічної деструкції органічних компонентів електроліту, адсорбованих на поверхні електрода. У результаті утворюються аморфні Cr–C покриття із вмістом Хрому близько 80 мас. %.

2. Виявлено, що для осадження світлих, рівномірних і добре зчеплених з основою покриттів доцільно використовувати електроліти із вмістом холін хлориду, що перевищує його евтектичний вміст у суміші з хром(III) хлоридом (тобто зі складом, зазначеним у попередньому пункті висновків). Без додавання певної кількості води проведення електролізу вкрай ускладнене через відносно низьку електропровідність електроліту та відповідну високу омичну складову падіння напруги. Введення води, з одного боку, позитивно впливає на підвищення електропровідності системи, а, з іншого боку, призводить до різкого падіння виходу за струмом реакції осадження хрому та погіршення зовнішнього вигляду осадів. Тому електроосадження покриттів доцільно проводити при певному "проміжному" вмісті води ( $x = 15$ ).

3. Встановлено, що вихід за струмом реакції електроосадження хрому зростає при підвищенні густини струму та зниженні температури електроліту. За певних режимів електролізу вихід за струмом сягає ~40% і більше, що суттєво перевищує значення, характерні для "традиційних" хромовоокислих електролітів (15–18%). Показана можливість електроосадження високоякісних товстошарових покриттів (з товщиною кілька десятків мікрометрів) на основі хрому з низькотемпературних евтектичних розчинників.

4. Показано, що поверхня отриманих осадів утворена зі сфероїдів, що є типовим для хромових покриттів. Мікротвердість осадів досягає значень 550–670 кг/мм<sup>2</sup>, що є прийнятним для багатьох практичних застосувань.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [143, 146, 187–195].

## РОЗДІЛ 5

### Корозійно-електрохімічна поведінка та захисні властивості хром-карбонівих покриттів

Оскільки покриття хромом та його сплавами, як правило, експлуатуються в умовах вельми корозійно-агресивних природних та технічних середовищ, значний інтерес викликає встановлення особливостей корозійно-електрохімічної поведінки та захисної здатності покриттів, осаджених із електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників. Хоча опублікована низка статей, у яких обговорюється електроосадження хрому з використанням DES, корозійна стійкість та захисні властивості хромових покриттів, отриманих з цих електролітів залишаються практично не дослідженими. Тільки у двох публікаціях [128, 129] поверхнево охарактеризовано корозійну поведінку хромових шарів, електроосаджених з неводних електролітів, що містять низькотемпературні евтектичні розчинники.

У даній роботі корозійно-електрохімічна поведінка покриттів, отриманих з DES, була оцінена шляхом отримання вольтамперограм в агресивному середовищі 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 5.1). Для порівняння була отримана поляризаційна крива, що характеризує електрохімічну поведінку "чистого" хрому, отриманого зі стандартного хромовокислого електроліту хромування (рис. 5.1, крива 1). На цій кривій наявні всі характерні ділянки електрохімічної поведінки металічного хрому в кислому середовищі: ділянка електровиділення водню при  $E < -0,8$  В, пік активного розчинення ( $E \approx -0,7$  В) та ділянки пасивного та транспасивного станів [196].

Як видно, поляризаційна крива покриття, осадженого з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника, має інший вигляд: на кривій повністю відсутня ділянка активного розчинення, а корозійний потенціал зсунутий у бік більш позитивних значень (рис. 5.1, крива 2).

Ділянка експоненційного зростання анодного струму після пасивного стану зміщена у бік негативних величин. Слід також зазначити, що катодна ділянка поляризаційної кривої, яка відповідає реакції електровиділення водню, зміщується у бік більш позитивних потенціалів, що вказує на електрокаталітичні властивості покриттів, осаджених з електроліту на основі DES.

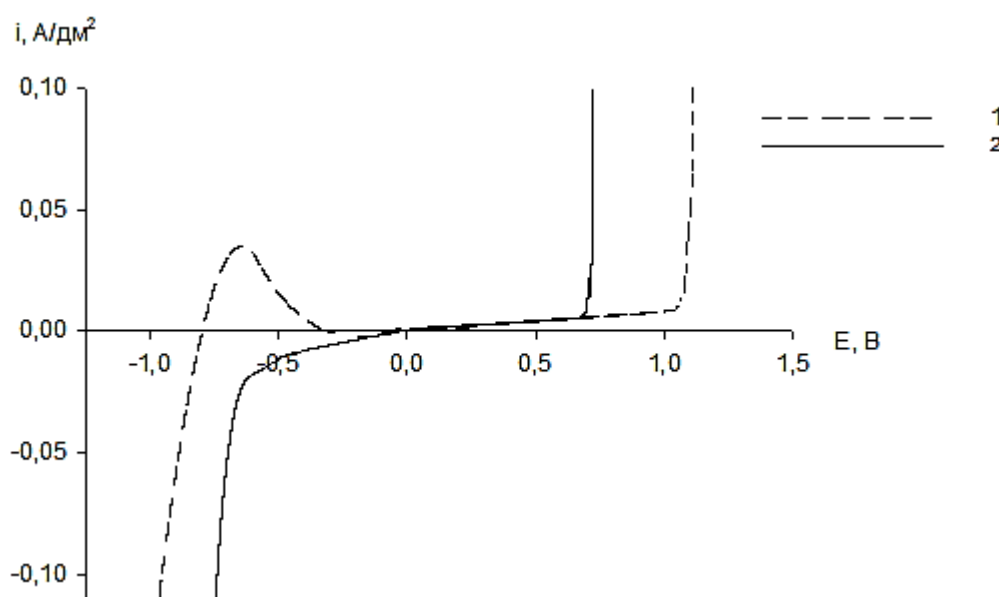


Рисунок 5.1 – Вольтамперограми хромових гальваноосадів в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  та швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с: 1 – покриття, отримані з електроліту, що містить 250 г/л  $\text{CrO}_3$  та 2,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $45^\circ\text{C}$  та  $40 \text{ А/дм}^2$ ; 2 – покриття, отримані з системи  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  та  $5 \text{ А/дм}^2$

Варто вказати, що відзначена особлива електрохімічна поведінка покриттів (відсутність ділянки активного розчинення та зсув безструмового потенціалу у позитивному напрямку) вказує на їх підвищену стійкість до анодного розчинення та корозії і раніше неодноразово спостерігалася для хром-карбоневих покриттів, осаджених з водних електролітів на основі солей Cr(III) [106, 113, 117, 160].

У цитованих роботах специфічна корозійна та електрохімічна поведінка

аморфних та нанокристалічних осадів хром-карбон пов'язується, насамперед із присутністю у їх складі Карбону. З одного боку, Карбон, вбудований в структуру осаду, забезпечує утворення особливої захисної плівки на поверхні покриттів, що перешкоджає активному розчиненню металу [117]. З іншого боку, в роботі [160] показано, що покриття, отримані з електролітів на основі іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , мають особливу електрохімічну поведінку через присутність в них карбідів хрому. Карбіди хрому можуть бути своєрідними "катодними агентами", які зміщують стаціонарний потенціал на ділянку пасивації. Напевне, ці міркування можуть бути поширені на покриття, отримані в даній роботі.

Каталітичні властивості осаджених хром-карбонівих покриттів стосовно реакції електровиділення водню будуть більш детально розглянуті у наступному розділі роботи. Помітний зсув ділянки анодних струмів після проходження пасивного стану у бік негативних значень потенціалу може бути пов'язаний не стільки з транспасивним розчиненням хрому, скільки з електрохімічним окисленням карбон-вмісного компонента осаду. У даній роботі не ставилася задача дослідження цих ефектів.

Окрім стійкості до корозії безпосередньо осадженого хрому, важливим є здатність покриття захищати від корозійного руйнування матеріал основи, на яку воно було осаджене, тобто захисна здатність. Як відомо, хром є покриттям з катодним характером захисту, тому захисні властивості хромових осадів суттєво залежать від їх товщини [197]. Дослідження захисних властивостей були проведені для наступних значень середніх товщин електроосаджених покриттів: 2,5; 5; 10; 15 та 20 мкм. Покриття осаджували з електроліту складу  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при густині струму  $5 \text{ A}/\text{дм}^2$  та температурі  $40^\circ\text{C}$  на основу зі сталі Ст 3. Корозійні та захисні характеристики оцінювали за допомогою методів лінійної циклічної вольтамперометрії та електродного імпедансу, використовуючи агресивне середовище  $0,1\text{н. Na}_2\text{SO}_4$ , рН якого доведено до 3 додаванням

концентрованої сульфатної кислоти, за умови природної аерації при температурі 25°C [197].

Корозійно-електрохімічні дослідження проводились за потенціалу, що відповідає корозійному (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Стаціонарні корозійні потенціали сталених зразків з хромовими гальваноосадами різної товщини

Товщина хромового покриття, мкм	Корозійний потенціал, мВ
0 (сталева основа)	-723
2,5	-718
5	-715
10	-689
15	-640
20	-630

Як видно, величина корозійного потенціалу зсувається у бік позитивних величин з ростом товщини покриття. Наведені дані в табл. 5.1 практично не змінювались протягом декількох десятків хвилин після занурення зразків в агресивне середовище.

Як випливає з даних, наведених на рис. 5.2, анодне розчинення сталі в агресивному середовищі, використаному в даній роботі, проходить у відносно широкому інтервалі потенціалів, і пік струму активного розчинення відповідає електродним потенціалам в інтервалі приблизно 0÷0,4 В [197]. Наявність на поверхні сталі хром-карбонowego гальваноосаду пригнічує струм анодного розчинення сталевий основи. У той же час, відомо, що у розчинах із застосованим значенням рН на вольтамперограмах не спостерігаються піки струму анодного розчинення хрому [197]. Отже, корозійне руйнування хрому проходить у пасивному стані, тоді як сталь



розчиняється у активному стані крізь пори покриття. Тому можна знехтувати відповідним струмом розчинення хрому у порівнянні зі струмом розчинення сталевोї основи.

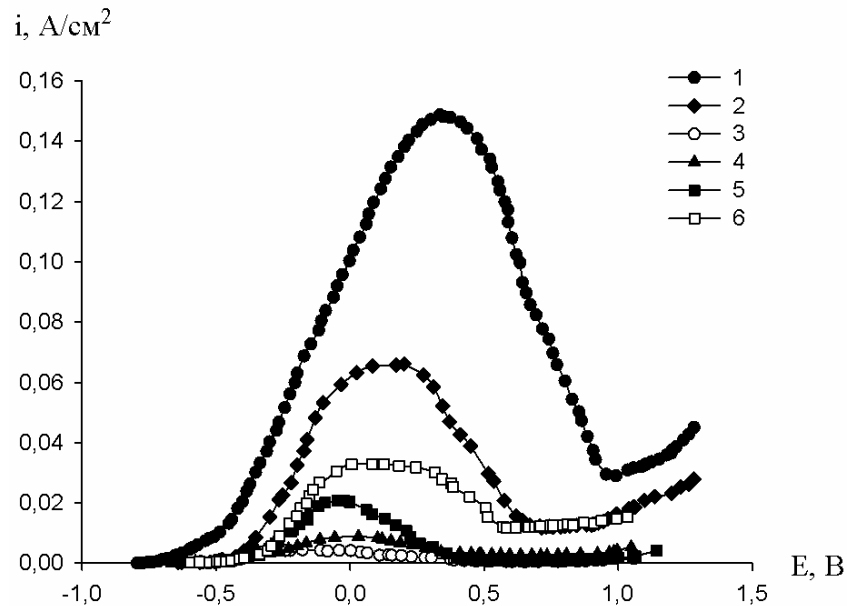


Рисунок 5.2 – Вольтамперограми сталевих зразків з хромовими гальваноосадами різної товщини 1 – сталь, 2 – 2,5 мкм, 3 – 5 мкм, 4 – 10 мкм, 5 – 15 мкм, 6 – 20 мкм, отримані у розчині складу 2,5  $\text{ChCl}:\text{1CrCl}_3:\text{15H}_2\text{O}$ .

Швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с

Тоді як критерій захисних властивостей покриття може бути використана так звана ступінь захисту, що визначається за допомогою наступного рівняння [198]:

$$DP = \frac{I_s - I}{I_s} \cdot 100\% , \quad (5.1)$$

де DP – ступінь захисту (від англ. degree of protection),  $I_s$  – максимальний струм анодного розчинення сталевого зразка без покриття,  $I$  – максимальний струм анодного розчинення сталевого зразка із хромовим покриттям (розчинення крізь пори у покритті).

Обчислені ступені захисту в залежності від товщини осадів надані у табл. 5.2. Видно, що значення DP дорівнює приблизно 56% при товщині хромового осаду, рівній 2,5 мкм. Ступінь захисту зростає, досягаючи ~98%, при товщині хрому 5 мкм. Однак, подальше зростання товщини покриття призводить до поступового послаблення захисних властивостей.

Таблиця 5.2

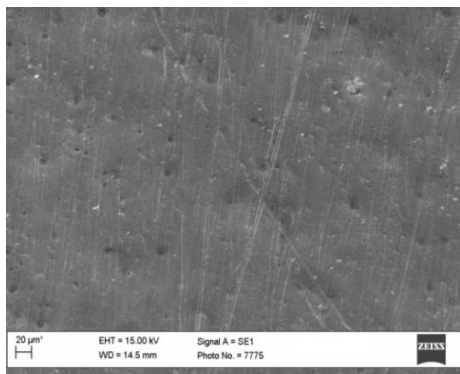
## Ступінь захисту хромових покриттів різної товщини

Товщина хромового покриття, мкм	Ступінь захисту, DP, %
2,5	56
5	98
10	94
15	86
20	78

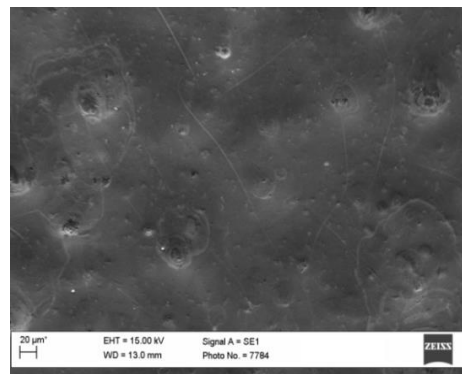
Можна припустити, що така немонотонна залежність захисних властивостей осадів від їх середньої товщини пов'язана зі змінами у морфології поверхні та пористості осадів. Характер цих змін можна прослідкувати на отриманих SEM-зображеннях поверхні електроосажденного хрому різної товщини (рис. 5.3). Як видно, морфологія поверхні покриття з товщиною 2,5 мкм характеризується наявністю певної кількості дефектів: на поверхні присутні мікропори та мікротріщини. Результати EDX аналізу цього гальваноосаду показують присутність таких елементів як Cr, C, N, O та Fe.

Слабкий пік Fe (не більше 2 ат.%) вказує на наявність наскрізних пор в покритті, що частково відкривають доступ до сталевій основи.

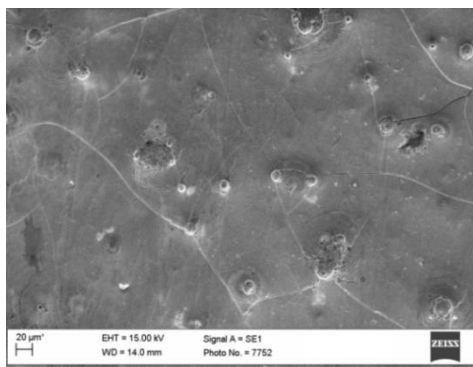
Таким чином, відносно низьке значення ступеня захисту при товщині покриття 2,5 мкм (див. вище) може бути пояснене значною часткою непокритої площі сталі (у мікропорах та мікротріщинах), що піддається впливу корозійного середовища.



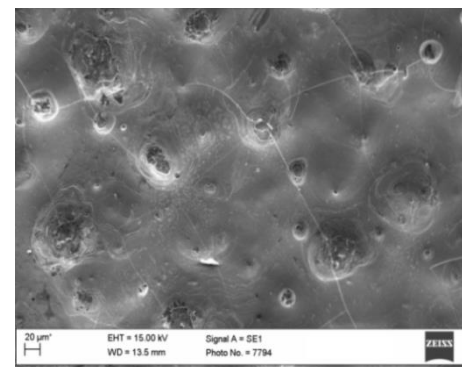
а



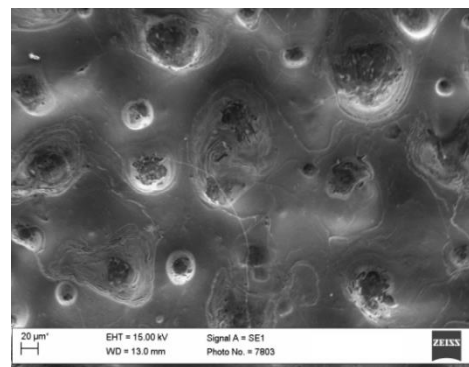
б



в



г



д

Рисунок 5.3 – SEM-зображення поверхні хромових покриттів в залежності від їх товщини (а – 2,5 мкм, б – 5 мкм, в – 10 мкм, г – 15 мкм, д – 20 мкм). Покриття осаджені з електроліту  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  за температури  $40^\circ\text{C}$  та густини струму  $5\text{ A}/\text{дм}^2$

Слід зазначити, що сигнал Fe на EDX спектрах повністю зникає, коли товщина осаду зростає. Це означає, що кількість наскрізних пор суттєво зменшується при підвищенні товщини осадів. У результаті вже при товщині

осаду 5 мкм ступінь захисту помітно зростає, досягаючи 98% (див. вище), що є цілком прийнятним для багатьох практично важливих задач. Втім, на поверхні спостерігаються кратероподібні дефекти або западини (рис. 5.3 б–д).

Формування кратерів може відбуватися у результаті електровиділення водню, що проходить спільно з електроосадженням металевого покриття. Оскільки, як показано вище, в'язкість електроліту на основі DES достатньо висока, видалення бульбашок водню, що виділяється на катоді, ускладнюється; вони протягом певного часу залишаються на поверхні електрода і частково блокують її. Коли шар хрому зростає навкруги водневої бульбашки, на поверхні покриття формуються западини. Ясно, що підвищення середньої товщини осаду (тобто підвищення тривалості електролізу) приводить до поглиблення западин (кратерів) на поверхні і поверхня стає більш неоднорідною. Крім того, кількість мікротріщин стає більшою при зростанні товщини осаду. Напевне, саме через підвищення дефектності поверхневої морфології і структури осадів (тобто підвищення кількості наскрізних мікротріщин та мікропор) спостерігається поступове зниження ступеня захисту при товщині покриття, більше 5 мкм (див. табл. 5.2).

Хоча метод лінійної вольтамперометрії є простим і наочним способом для оцінки ступеня захисту від корозії, він не позбавлений певних недоліків. Так, максимальні струми розчинення сталі вимірюються за потенціалів, що віддалені від реального корозійного потенціалу. Окрім того, вольтамперометричний метод є руйнівним методом дослідження, і покриття та основа піддаються необоротним змінам (поступовому розчиненню) у ході розгортки електродного потенціалу, що може викривити отримувані результати.

Для того, щоб отримати вичерпні дані про кінетику корозійних процесів, був застосований метод спектроскопії електродного імпедансу. Відомо, що метод електродного імпедансу є вельми чутливим, інформативним та

неруйнівним засобом, що дозволяє отримувати надійні та детальні дані про кінетику електрохімічних реакцій різного типу, в тому числі і корозійних процесів. Сутність цього методу полягає у збуренні стану системи синусоїдальним струмом (потенціалом) і реєстрації сигналу відгуку. Електрохімічний імпеданс є комплексною величиною і розглядається як опір електрохімічної системи змінному струмові [149]. При обробці результатів імпедансометричних вимірювань часто експериментальні дані надають у вигляді так званих годографів імпедансу, тобто залежностей ємнісного опору від активного опору (діаграми Найквіста) [199].

Діаграми Найквіста для осадів, отриманих з електроліту хромування на основі DES, показані на рис. 5.4.

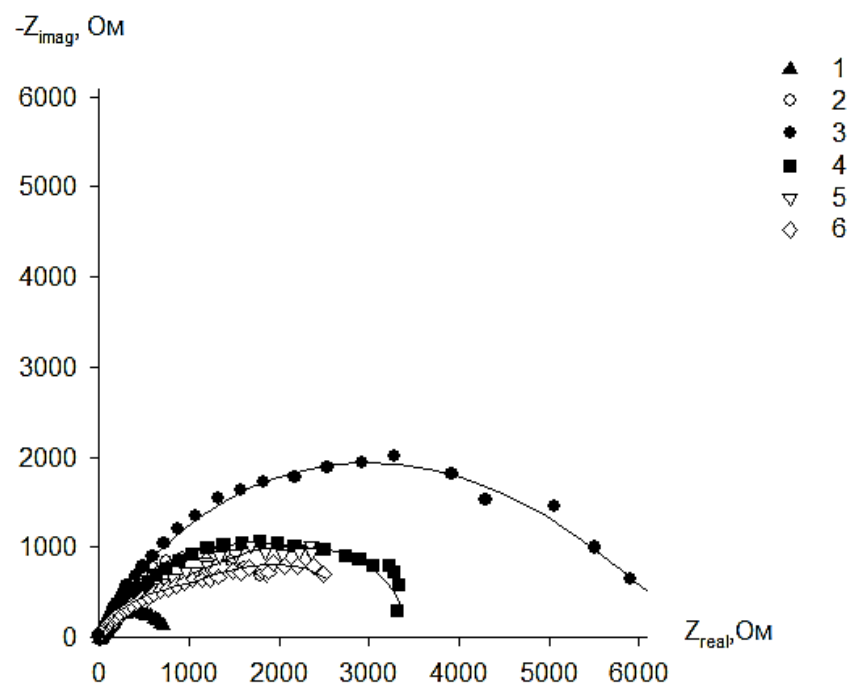


Рисунок 5.4 – Діаграми Найквіста для сталевих зразків з хромовими гальваноосадами різної товщини 1 – сталь, 2 – 2,5 мкм, 3 – 5 мкм, 4 – 10 мкм, 5 – 15 мкм, 6 – 20 мкм. Площа кожного із зразків становила 1 см<sup>2</sup>

Для порівняння, також наведені спектри імпедансу сталевій основі без покриття. Залежності, отримані для сталі, виглядають як викривлені

(стиснені) півкола, що свідчить про те, що швидкість електрохімічного процесу визначається стадією перенесення заряду і відбувається на неоднорідній поверхні [197]. Детальний розгляд діаграм Найквіста для хромових осадів виявляє, що спектри імпедансу складаються з двох стиснених півкіл для кожного зразка гальваноосадів, хоча ці півкола майже накладаються один на одне. Аналогічні спектри імпедансу раніше спостерігали для випадку хромових покриттів, що піддаються корозії у розчині сульфатної кислоти [167]. Відповідно до даних роботи [167] можна вважати, що така поведінка пов'язана із протіканням двох спільних корозійних реакцій, швидкість кожної з яких контролюється стадією перенесення заряду на неоднорідній електродній поверхні. Одна з цих реакцій – це анодне розчинення хромового покриття, інша – реакція розчинення сталеві основи крізь пори у покритті.

Для того, щоб інтерпретувати отримані результати нами була розроблена електрична еквівалентна схема, що показана на рис. 5.5. Ця еквівалентна схема включає наступні елементи: омичний опір розчину ( $R_s$ ); поляризаційні опори реакцій розчинення хрому ( $R_c$ ) і розчинення сталеві основи крізь пори ( $R_p$ ); елементи сталої фази (constant phase elements, CPE – англ.), що характеризують поверхні поділу фаз "хромовий осад/розчин" ( $CPE_c$ ) та "сталева основа в порах осаду/розчин" ( $CPE_p$ ).

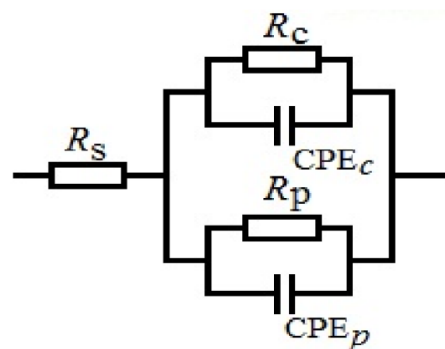


Рисунок 5.5 – Еквівалентна електрична схема для моделювання реакцій на межі поділу електрод/розчин

Слід зазначити, що елементи, які стосуються реакцій корозійного розчинення покриття та основи, включені в еквівалентну схему паралельно, а не послідовно, що узгоджується із принципом незалежного протікання спільних електродних процесів.

Впровадження елементів сталої фази у електричні еквівалентні схеми пов'язано із енергетичною та геометричною неоднорідністю електродної поверхні [200]. Імпеданс сталої фази задається наступною формулою [149]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (5.2)$$

де  $Q$  – певна константа,  $j = \sqrt{-1}$  – уявна одиниця,  $\omega = 2\pi f$  – кутова частота у рад/с ( $f$  – частота, виражена в Гц),  $n$  – безрозмірний емпіричний показник степеня, що відповідає фазовому відхиленню.

Експериментальні дані на рис. 5.4 зображені точками, а суцільні лінії отримані шляхом апроксимації із використанням прийнятої еквівалентної схеми. Обчислені кінетичні параметри наведені у табл. 5.3.

Як впливає з даних, наведених у табл. 5.3, максимальний поляризаційний опір електрохімічного розчинення хрому спостерігається при товщині осаду 5 мкм, що відповідає найвищій корозійній стійкості. При меншій товщині (2,5 мкм) або при підвищенні товщини (10 мкм та більше) поляризаційний опір помітно знижується. Змінення величин  $R_c$  добре корелюють із відповідними змінами значення  $n$ . Відомо, що показник  $n$  може приймати значення в інтервалі від 0,5 (пористий електрод) до 1 (ідеальний рівний однорідний електрод) [200]. Чим нижче значення параметру  $n$ , тим більшою є ступінь енергетичної та геометричної неоднорідності і шорсткості поверхні електрода. Окрім того, величина  $Q_c$  у рівнянні (5.2) пов'язана із площею електродної поверхні, доступної для протікання електрохімічної реакції [201]. З отриманих даних виходить, що найменша площа поверхні відповідає  $S_r$  покриттю з товщиною 5 мкм. Таким чином, найбільш

однорідна та найменш розвинута хромово електродна поверхня відповідає найвищій корозійній стійкості. Всі ці висновки добре узгоджуються із наведеною вище оцінкою впливу товщини покриття на ступінь неоднорідності поверхневої морфології.

Таблиця 5.3

Розраховані параметри електрохімічного імпедансу процесу корозії хромових покриттів та сталеві основи

Товщина хромового осаду, мкм	$R_s$ , Ом	Характеристики корозії хромових покриттів			Характеристики корозії сталеві основи через пори покриття		
		$R_c$ , Ом см <sup>2</sup>	$Q_c \cdot 10^6$ , Ом <sup>-1</sup> с <sup>n</sup> см <sup>-2</sup>	$n_c$	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>	$Q_p \cdot 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> с <sup>n</sup> см <sup>-2</sup>	$n_p$
0	10,5	–	–	–	748	2010	0,650
2,5	10,5	940	1180	0,675	2199	4,09	0,700
5	10,0	5050	39	0,959	3595	0,73	0,998
10	10,3	2310	200	0,807	3100	2,5	0,997
15	10,4	1010	680	0,795	2500	2,9	0,800
20	10,2	950	780	0,755	2200	3,9	0,500

Поляризаційний опір електрохімічної корозії сталеві основи ( $R_p$ ) зростає, якщо на неї осаджений шар хрому, що може бути пояснене зменшенням "вільної" поверхні сталі, яка піддається дії корозійного середовища. Це корелює зі змінами у величинах  $Q_p$ . Очевидно, що електрохімічне розчинення сталеві основи відбувається лише у наскрізних порах і тріщинах гальваноосаду. Як було встановлено за допомогою SEM



досліджень і підтверджується вимірами електродного імпедансу, найменша кількість мікропор та мікротріщин притаманна покриттям із товщиною 5 мкм. Ця товщина осадів відповідає найвищому ступеню захисту (тобто, найбільшому значенню  $R_p$ ). При меншій та більшій товщині кількість мікродефектів в осаді зростає і ступінь захисту передбачувано знижується.

### Висновки до розділу 5

1. Показано, що на поляризаційній кривій анодного розчинення хром-карбонних покриттів, осаджених з електроліту на основі DES, у кислому розчині відсутня ділянка активного розчинення, а стаціонарний безструмовий потенціал зсунутий у бік більш позитивних значень. Така поведінка свідчить про підвищену стійкість до анодного розчинення та корозії у порівнянні зі "звичайними" хромовими покриттями, отриманими з хромовокислового електроліту.

2. З використанням методів лінійної вольтамперометрії та електродного імпедансу встановлено, що захисна здатність немонотонно залежить від товщини покриття. Найвища стійкість до корозійного руйнування хром-карбонних шарів та сталеві основи досягається, коли товщина осадів дорівнює 5 мкм (ступінь захисту становить приблизно 98%). Виявлено, що захисні властивості корелюють зі зміною поверхневої морфології покриття (кількістю та характером мікродефектів на поверхні осаду).

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [189, 193, 202, 203].

## РОЗДІЛ 6

### Електрокаталітичні властивості хром-карбонівих покриттів стосовно реакції електровиділення водню

Хоча чистий хром навряд чи можна розглядати як можливий електрокаталізатор для реакції електровиділення водню (РЕВ), сплави на основі хрому можуть бути вельми перспективними матеріалами для цього [204]. У цьому контексті особливу увагу привертають хром-карбоніві сплави (карбіди хрому). Так, наприклад, в роботі [205] показано, що карбід хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  має відносно високу електрокаталітичну активність щодо реакції електровиділення водню в розчині сульфатної кислоти. Карбід хрому також показав високу електрокаталітичну активність до реакції електровиділення водню в 100% ортофосфатній кислоті [206]. Також було детально досліджено зміни значення перенапруги виділення водню в діапазоні карбідів хрому ( $\text{Cr}_7\text{C}_3 < \text{Cr}_3\text{C}_2 \approx \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) [207].

Хоча карбіди хрому можна синтезувати різноманітними методами, електроосадження є одним з простих, доступних і зручних способів отримання покриттів Cr-C. У низці робіт повідомляється про електроосадження такого роду покриттів і відзначається їх досить висока корозійна стійкість та електрокаталітична активність [115, 117, 160, 208-212]. У літературі була відсутня детальна інформація про електрокаталітичну активність Cr-C покриттів, електроосаджених з DES, що містять іони  $\text{Cr}^{3+}$ . Тому актуальним було визначення електрокаталітичних властивостей хром-карбонівих осадів, осаджених з DES, у порівнянні зі "звичайними" хромовими покриттями.

Дослідження електрокаталітичної активності проводили для Cr-C покриттів, що були осаджені з електроліту  $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$  при  $5 \text{ A}/\text{дм}^2$

та температурі 40°C. За цих умов гальванопокриття містило 84% Хрому та 16% Карбону. Товщина осадів становила 10 мкм.

На рис. 6.1 показані поляризаційні залежності для розглянутих гальваноосадів, що були отримані в 1 М розчині NaOH. Як і очікувалось, в лужному середовищі, на відміну від кислого, відсутній пік активного розчинення як для Cr-C, так і "звичайних" Cr, осаджених із стандартного хромовокислого електроліту хромування. Справді, встановлено, що при анодній поляризації у лужних водних розчинах пасивація хрому відбувається раніше (при більш негативних потенціалах), ніж може розпочатися активне розчинення металу [213]. Звертає на себе увагу та обставина, що катодні сегменти вольтамперограми, які відповідають РЕВ, у випадку покриття Cr-C зсунуті у бік менш негативних величин. Останнє свідчить про електрокаталітичні властивості хром-карбонівих покриттів стосовно реакції виділення водню у середовищі NaOH. Аналогічний ефект спостерігається і у розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (див. вище рис. 5.1).

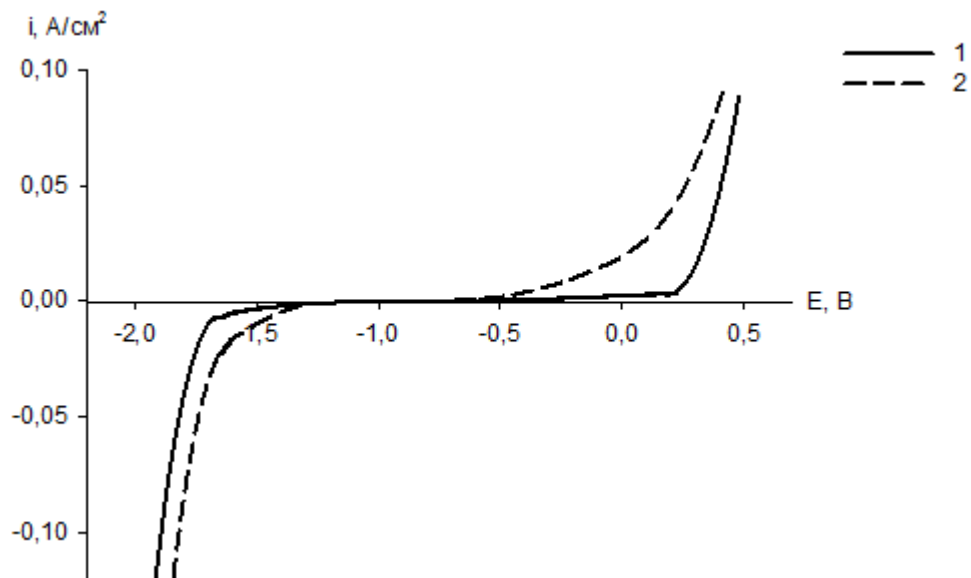


Рисунок 6.1 – Вольтамперограми для Cr (1) та Cr-C (2) покриттів у 1 М NaOH при 25°C. Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

Відомо, що поляризаційні криві на ділянці електровиділення водню, як правило, підкорюються рівнянню Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \lg|i|, \quad (6.1)$$

де  $\eta$  – перенапряга, В;  $i$  – густина струму, А/см<sup>2</sup>,  $a$  та  $b$  – константи у рівнянні Тафеля, В.

При цьому графічна обробка експериментальних даних в тафелевських координатах ( $\eta$ ,  $\lg i$ ), дозволяє розрахувати струм обміну ( $i_0$ ) та коефіцієнт перенесення ( $\alpha$ ) за наступними формулами:

$$\lg i_0 = -\frac{a}{b}, \quad (6.2)$$

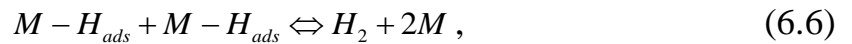
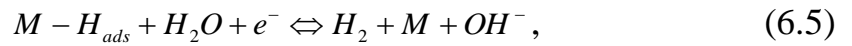
$$\alpha = \frac{2.303RT}{bF}, \quad (6.3)$$

де  $R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/К·моль),  $T$  – температура, К;  $F$  – константа Фарадея (96487 Кл/моль).

Встановлено, що отримані поляризаційні криві добре лінеаризуються в координатах Тафеля (рис. 6.2). Зазначимо, що швидкість сканування потенціалу практично не впливає на вигляд та розташування катодних сегментів досліджуваних вольтамперних кривих (5–100 мВ/с), що свідчить про відсутність дифузійних обмежень і є природним для реакції електрохімічного виділення водню у водному середовищі. Обчислені тафелевські константи для РЕВ наведені у таблиці 6.1.

Відомо, що механізм РЕВ у лужному розчині на перехідних металах може бути комбінацією декількох елементарних стадій [214]:





де  $M$  – атом металу, на якому адсорбується атом водню  $H_{ads}$ .

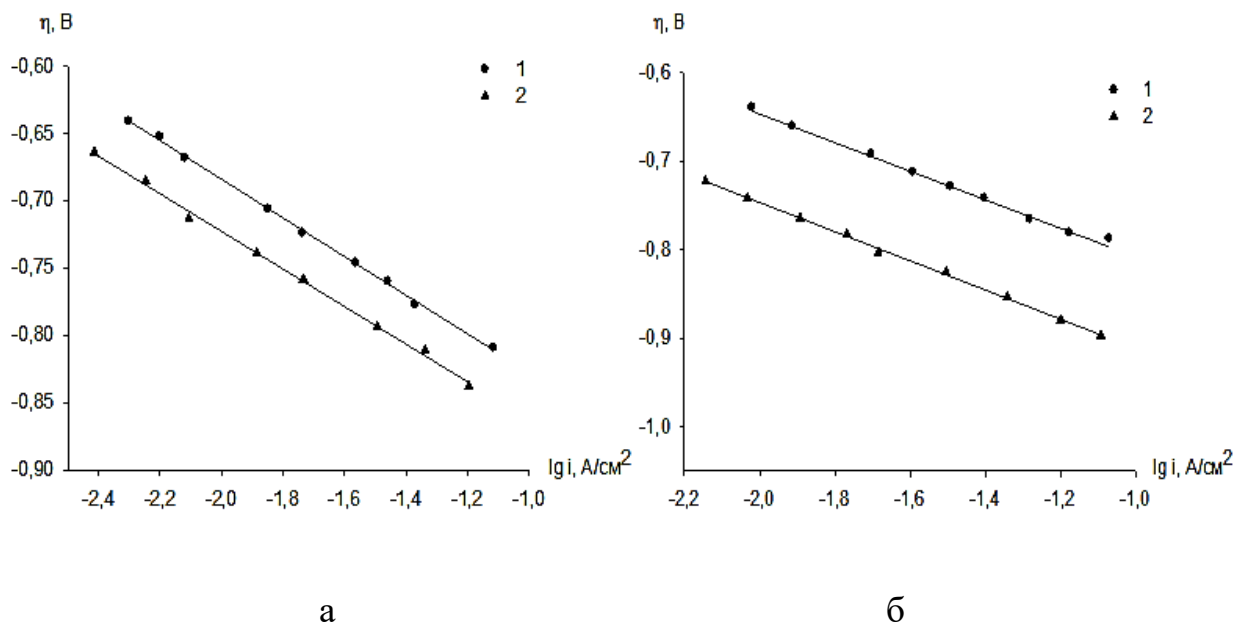


Рисунок 6.2 – Поляризаційні залежності електровиділення водню в 1 М NaOH (а) та 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) на покриттях: 1 – Cr-C, 2 – Cr

Нахил прямої, побудованої в координатах Тафеля, може дати інформацію про механізм реакції електровиділення водню [215, 216]. Якщо швидкість-визначальною стадією є електрохімічна десорбція (6.5) (стадія Гейровського) або хімічна десорбція (6.6) (стадія Тафеля), то нахил в координатах Тафеля складає приблизно 40 або 30 мВ, відповідно. Якщо ж нахил у координатах Тафеля складає близько 116 мВ, то лімітувальною є стадія перенесення заряду (6.4) (стадія Фольмера).

Таблиця 6.1

Константи у рівнянні Тафеля, коефіцієнти перенесення та струми обміну для РЕВ у 1 М NaOH та 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Середовище	Тип покриття	Тафелівські константи		$\alpha$	$i_0, \text{A/cm}^2$
		a, В	b, В		
1 М NaOH	Cr (з електроліту на основі Cr(VI))	-1,057	-0,146	0,40	$0,60 \cdot 10^{-7}$
	Cr-C (з електроліту на основі Cr(III)-DES)	-0,857	-0,139	0,43	$6,58 \cdot 10^{-7}$
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr (з електроліту на основі Cr(VI))	-1,251	-0,173	0,34	$0,59 \cdot 10^{-7}$
	Cr-C (з електроліту на основі Cr(III)-DES)	-1,115	-0,160	0,37	$1,08 \cdot 10^{-7}$

Згідно з отриманими даними (табл. 6.1), значення  $b$  близькі до 116 мВ, а не до 30 або 40 мВ; отже, швидкість-визначальною стадією для реакції електровиділення водню як на Cr, так і на Cr-C електродах в лужному і кислому середовищах є стадія перенесення заряду, тобто при переході від "звичайного" хромового покриття до хром-карбонowego механізму електрохімічного процесу РЕВ не змінюється.

Слід зазначити, що розрахункові значення  $b$  все ж дещо вищі у порівнянні з теоретичним значенням 116 мВ. Схожа поведінка спостерігалася раніше [206]; вона була пояснена тим, що на поверхні електродів можлива наявність окисних шарів, що збільшує тафелівський нахил [217]. Окрім того, зазначалося, що поверхня металу окиснюється набагато менше в присутності Карбону [207]; це може пояснити той факт, що  $b$  та  $\alpha$  знаходяться ближче до їх теоретичних значень (0,116 В та 0,5 відповідно) саме у випадку Cr-C покриття (у порівнянні з Cr покриттям).

Відомо, що за умови незмінності механізму електрохімічного процесу та близькості величини тафелівського нахилу значення густини струму обміну може слугувати критерієм електрокаталітичної активності [218-220]. Як видно з даних, наведених у таблиці 6.1, електрокаталітичні властивості Cr-C покриттів є помітно вищими, ніж у "звичайних" осадів хрому. Так, у лужному середовищі густина струму обміну більша майже у десять разів. У кислому середовищі електрокаталітичний ефект проявляється дещо слабкіше: густина струму обміну РЕВ зростає майже у 2 рази.

Як зазначено у попередньому розділі, спектроскопія електрохімічного імпедансу є неруйнівним і зручним методом, який дає детальну та цінну інформацію про кінетику та механізм електрохімічної реакції [220, 221]. На рис. 6.3 представлені діаграми Найквіста, отримані для реакції електровиділення водню на електроосаджених Cr і Cr-C покриттях в 1 М розчині NaOH та 0,5 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вимірювання проводили за такими значеннями перенапруги (стосовно рівноважного електродного потенціалу РЕВ, розрахованого за рівнянням Нернста):  $\eta = -100$  мВ;  $-200$  мВ і  $-300$  мВ.

Оскільки отримані годографи мають достатньо простий вигляд: стиснені півкола, діаметр яких зменшується при зростанні перенапруги, що свідчить про кінетичний контроль швидкості електрохімічного процесу (уповільнене перенесення заряду на неоднорідній поверхні). Тому для моделювання даних електродної імпедансометрії була обрана найпростіша схема, що включає опір розчину ( $R_s$ ), опір електрохімічної реакції ( $R_{ct}$ ) та елемент сталої фази (CPE) (рис. 6.4).

Експериментально виміряні значення на рисунку 6.3 зображені точками, а суцільні лінії отримані в результаті моделювання з використанням запропонованої еквівалентної електричної схеми. Розраховані параметри електрохімічного імпедансу РЕВ наведені в таблиці 6.2.

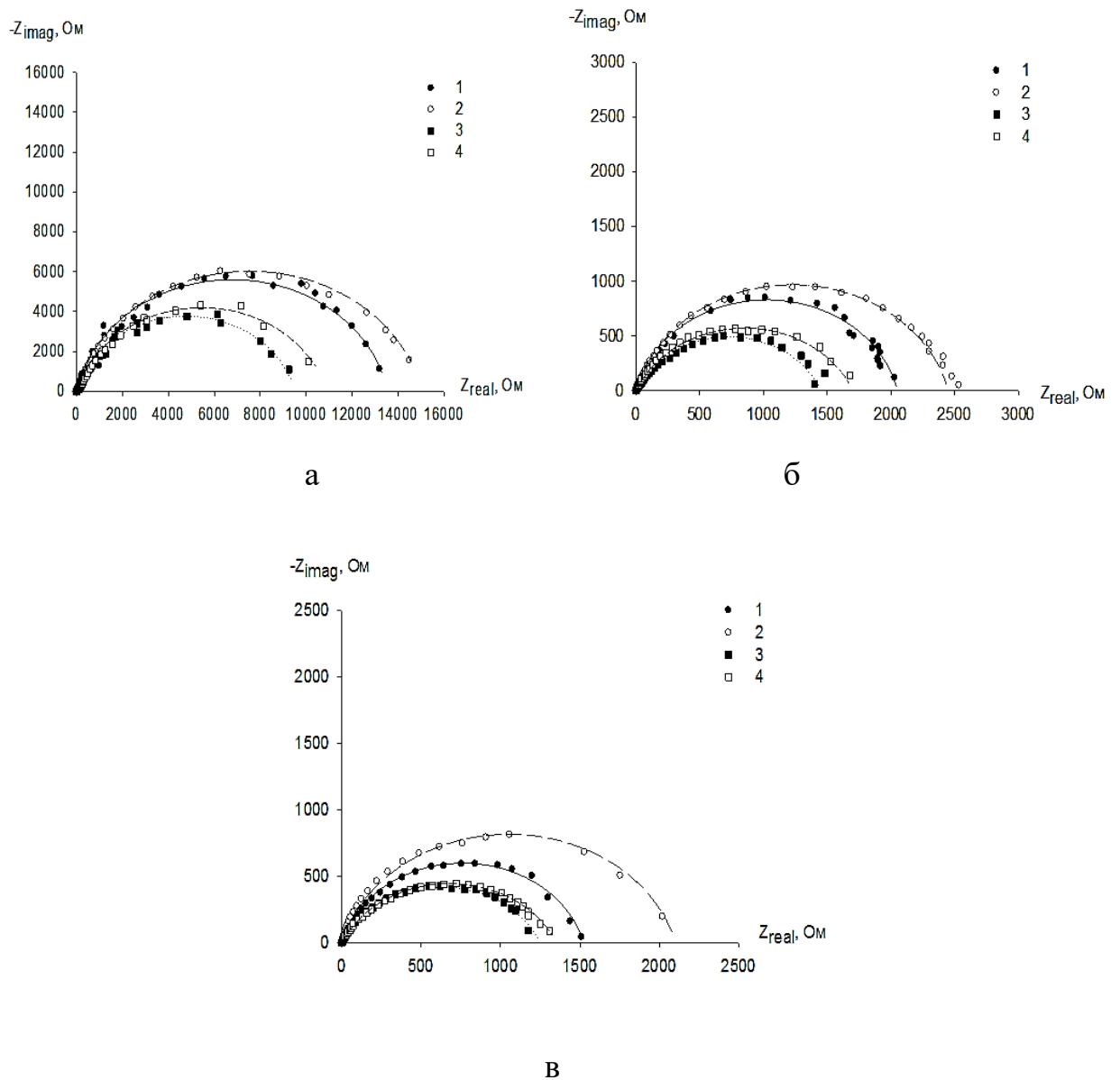


Рисунок 6.3 – Діаграми Найквіста для РЕВ, що відбувається на електродах при перенапругах:  $-100$  мВ (а),  $-200$  мВ (б),  $-300$  мВ (в); 1 – Cr-C в  $0,5$  М  $H_2SO_4$ , 2 – Cr в  $0,5$  М  $H_2SO_4$ , 3 – Cr-C в  $1$  М NaOH, 4 – Cr в  $1$  М NaOH

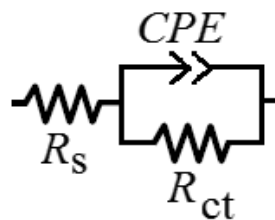


Рисунок 6.4 – Еквівалентна електрична схема, використана для моделювання реакції електровиділення водню на Cr та Cr-C покриттях



Таблиця 6.2

Розраховані електрохімічні параметри імпедансу для реакції  
електровиділення водню для Cr та Cr-C покриттів в 1 М NaOH і 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Середовище	Тип покриття	$\eta$ , мВ	$R_s$ , Ом	$R_{ct}$ , кОм·см <sup>2</sup>	$Q \cdot 10^6$ , Ом <sup>1</sup> ·с <sup>n</sup> ·см <sup>-2</sup>	n
1 М NaOH	Cr (з електроліту, що містить Cr(VI))	-100	2,2	10,9	120,5	0,835
		-200	2,1	1,70	200,0	0,750
		-300	2,1	1,35	260,0	0,740
	Cr-C (з електроліту, що містить Cr(III)-DES)	-100	2,2	9,50	66,5	0,855
		-200	2,2	1,45	150,0	0,755
		-300	2,1	1,25	190,0	0,749
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr (з електроліту, що містить Cr(VI))	-100	2,2	15,05	80,0	0,860
		-200	2,2	2,45	95,0	0,850
		-300	2,2	2,10	182,0	0,840
	Cr-C (з електроліту, що містить Cr(III)-DES)	-100	2,2	13,55	60,0	0,880
		-200	2,2	2,05	78,0	0,865
		-300	2,2	1,52	102,0	0,848

Як і очікувалось, поляризаційний опір електрохімічної реакції,  $R_{ct}$ , зменшується зі збільшенням перенапруги. Значення  $R_{ct}$  хромових покриттів, одержаних з електроліту, що містить Cr(VI), вище, ніж у Cr-C покриттів, отриманих з DES, при інших рівних умовах. Це добре узгоджується з даними поляризаційних вимірювань та є додатковим підтвердженням підвищеної електрокаталітичної активності хром-карбонівих покриттів (як в кислому, так і в лужному середовищі).

Обчислені значення показника  $n$  в елементі постійної фази нижчі за одиницю, що свідчить про помітну енергетичну та геометричну неоднорідність поверхні Cr та Cr-C покриттів [222]. Що стосується порівняння величин  $n$  для Cr і Cr-C покриттів за інших однакових умов, то, на наш погляд, можна вважати, що вони в першому наближенні істотно не відрізняються.

Значення  $Q$  в рівнянні для імпедансу елемента постійної фази часто пов'язують з площею поверхні електрода, яка є доступною для електрохімічної реакції (тобто, із ступенем розвинення поверхні, її істинною площею), оскільки ця величина безпосередньо пов'язана з середньою ємністю подвійного електричного шару [223]. Порівняння розрахункових значень  $Q$  показує, що реальна площа поверхні покриттів, електроосаджених з електроліту, що містить Cr(III), менша, ніж покриттів, електроосаджених з "традиційного" електроліту на основі Cr(VI). Це спостереження є дуже важливим, оскільки вказує на те, що поліпшення каталітичних властивостей Cr-C покриттів пов'язано з істинним електрокаталітичним ефектом, а не зі збільшенням площі поверхні електроду (збільшення шорсткості поверхні).

Таким чином, Cr-C покриття демонструють підвищену електрокаталітичну активність стосовно РЕВ у порівнянні з Cr покриттями, хоча механізм електродного процесу залишається незмінним. Виявлені ефекти можна гіпотетично пов'язати зі змінами у електронній структурі металевої поверхні [212]. Так, згідно з висновком, зробленим у роботі [205], каталітична активність метастабільних карбідів хрому у реакції електровиділення водню у водному електроліті корелює з відмінностями у густині електронних станів та різними типами зв'язку у структурі. Чим вище густина станів на енергетичному рівні Фермі, тим вище електрокаталітична активність. Напевне, ці або аналогічні ефекти є відповідальними за виявлені у даній роботі електрокаталітичні властивості хром-карбонівих гальванопокриттів, осаджених з електролітів на основі DES. Втім, більш

деталізований розгляд цих явищ далеко виходить за межі цілей і задач даного феноменологічного дослідження електрокаталітичних властивостей.

### Висновки до розділу 6

1. З використанням методів вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу оцінені електрокаталітичні властивості хром-карбонних покриттів стосовно реакції електровиділення водню у лужному та кислому середовищах. Виявлено, що як на хром-карбонних осадах, так і на "звичайних" хромових покриттях швидкість визначальною стадією є перенесення заряду на неоднорідній електродній поверхні.

2. Встановлено, що густина струму обміну реакції електровиділення водню в лужному середовищі на хром-карбонному покритті більше, ніж у 10 разів перевищує відповідне значення на "чистому" хромі. В кислому середовищі спостерігається зростання майже у два рази. Це свідчить про електрокаталітичні властивості хром-карбонних покриттів.

3. Показано, що електрокаталітичні властивості пов'язані з істинним електрокаталітичним ефектом, а не з "простим" збільшенням площі поверхні електроду.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [189, 194, 224].

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у низькотемпературних евтектичних іонних рідинах, що містять  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ChCl}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  у молярних співвідношеннях 1:0,5:x та 1:2,5:x, відповідно, ( $x = 6, 9, 12, 15$  або  $18$ ), зростання кількості води приводить до зменшення густини, поверхневого натягу, в'язкості та підвищення електропровідності. При цьому зберігається механізм міграції іонів шляхом перескоків до вакансії, тому ці системи слід розглядати як іонні рідини, а не як концентровані водні розчини.

2. Показано, що у досліджених DES одночасно зі ступінчастим розрядом іонів  $\text{Cr(III)}$  на катоді відбувається електрохімічне виділення водню, а також впровадження Карбону у покриття, що приводить до осадження аморфних Cr–C покриттів із вмістом Хрому близько 80 мас.%.

3. Виявлено, що введення води, з одного боку, покращує фізико-хімічні характеристики електроліту (електропровідність та в'язкість), але, з іншого боку, призводить до різкого падіння виходу за струмом реакції осадження хрому та погіршення зовнішнього вигляду осадів. Тому електроосадження покриттів доцільно проводити при певному "проміжному" вмісті води ( $x = 15$ ). Встановлені умови проведення електролізу, за яких з низькотемпературних евтектичних розчинників можливе електроосадження високоякісних товстошарових покриттів (з товщиною кілька десятків мікрметрів) з виходом за струмом  $\sim 40\%$  і більше.

4. Встановлена підвищена стійкість до анодного розчинення та корозії хром-карбонівих покриттів, осаджених з електроліту на основі DES. Показано, що захисна здатність покриттів немонотонно залежить від товщини покриття. Встановлено, що найвища стійкість до корозійного руйнування хром-карбонівих шарів та сталевій основи досягається, коли товщина осадів становить 5 мкм (ступінь захисту приблизно 98%).

5. Виявлені електрокаталітичні властивості хром-карбонівих покриттів стосовно реакції електровиділення водню у лужному та кислому середовищах. Показано, що електрокаталітичні властивості пов'язані з істинним електрокаталітичним ефектом, а не зі збільшенням площі поверхні електроду.

## Список використаних джерел

1. Фиалков, Ю. Я. Электровыделение металлов из неводных растворов / Ю. Я. Фиалков, В. Ф. Грищенко. – К.: Наук. думка, 1985. – 240 с.
2. Izutsu, K. *Electrochemistry in Non-aqueous Solutions* / K. Izutsu. – Wiley-VCH: Weinheim, 2002. – 346 p.
3. Torriero, A. A. J. *Electrochemistry in Ionic Liquids. Vol. 2: Applications* / A. A. J. Torriero. – Springer International Publishing Switzerland, 2015. – 623 p.
4. Heintz, A. Ionic liquids: A most promising research field in solution chemistry and thermodynamics / A. Heintz, C. Wertz // *Pure and Applied Chemistry*. – 2006. – Vol. 78. – № 8. – P. 1587-1593.
5. Mjalli, F. S. Ionic liquids analogues based on potassium carbonate / F. S. Mjalli, J. Naser, B. Jibril, S. S. Al-Hatmi, Z. S. Gano // *Thermochimica Acta*. – 2014. – Vol. 575. – P. 135-143.
6. Verma, C. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview / C. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 233. – P. 403-414.
7. Abbott, A. P. Ionic liquids form ideal solutions / A. P. Abbott, G. Frisch, H. Garrett, J. Hartley // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – P. 11876-11878.
8. Xu, W. Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities / W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 6170-6178.
9. Kohno, Y. Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation / Y. Kohno, H. Ohno // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – P. 7119-7130.
10. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis / T. Welton // *Chemical Reviews*. – 1999. – Vol. 99. – № 8. – P. 2071-2084.

11. Wasserscheid, P. *Ionic Liquids in Synthesis* / P. Wasserscheid, T. Welton // Wiley-VCH: Weinheim, 2003. – P. 364.
12. Michel, A. *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future* / A. Michel, F. Endres, D. R. MacFarlane, O. Hiroyuki, B. Scrosati // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8. – № 8. – P. 621-629.
13. Bockris, J. O'M. *Modern electrochemistry*. – Vol.1 (Ionics) / J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 769 p.
14. Abbott, A. P. *Electrodeposition from Ionic Liquids* / A. P. Abbott, F. Endres, D. R. MacFarlane. – Wiley-VCH: Weinheim, 2008. – P. 410.
15. Walden, P. *Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze* / P. Walden // *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg*. – 1914. – Vol. 8. – P. 405-422.
16. Hurley, F.H. *Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts* / F.H. Hurley, T.P. Wier // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1951. – Vol. 98. – № 5. – P. 203-206.
17. Hurley, F.H. *The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature* / F.H. Hurley, T.P. Wier // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1951. – Vol. 98. – № 5. – P. 207-212.
18. Endres, F. *Air and water stable ionic liquids in physical chemistry* / F. Endres, S. Z. El Abedin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 8. – P. 2101-2116.
19. Smith, E. L. *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications* / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 21. – P. 11060-11082.
20. Лебедева, О. К. *Ионные жидкости в электрохимических процессах* / О. К. Лебедева, Д. Ю. Культин, Л. М. Кустов, С. Ф. Дунаев // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2004. – Т. 48. – № 6. – С. 59-73.

21. Plechkova, N. V. Applications of ionic liquids in the chemical industry / N. V. Plechkova, K. R. Seddon // *Chemical Society Review*. – 2008. – Vol. 37. – P.123-150.
22. Liu, F. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids / F. Liu, Y. Deng, X. Han, W. Hu, C. Zhong // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 654. – P. 163-170.
23. Zhang, Q. Electrodeposition in ionic liquids / Q. Zhang, Q. Wang, S. Zhang, X. Lu, X. Zhang // *ChemPhysChem*. – 2016. – Vol. 17. – P. 335-351.
24. Torriero, A. A. J. *Electrochemistry in Ionic Liquids. Vol. 1: Fundamentals* // A. A. J. Torriero. – Springer International Publishing Switzerland, 2015. – 351p.
25. Abbott, A. P. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah // *Chemical Communications*. – 2001. – № 21. – P. 2010-2011.
26. Abbott, A. P. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations / A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – Vol. 13. – № 22. – P. 6495-6501.
27. Sitze, M.S. Ionic liquids based on FeCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>2</sub>. Raman scattering and ab initio calculations / M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – Vol. 40. – № 10. – P. 2298-2304.
28. Abbott, A. P. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah // *Chemical Communications*. – 2003. – № 1. – P. 70-71.
29. Zhang, Q. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – № 21. – P. 7108-7146.
30. Abbott, A. P. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and urea / A. P. Abbott, A. A. Al-Barzinjy, P. D. Abbott, G. Frisch, R. C. Harris, J. Hartley, K. S. Ryder // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. – P. 9047-9055.



31. Abbott, A. P. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie, S. U. Obi // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2006. – Vol. 51. – P. 1280-1282.
32. Paiva, A. How do we drive deep eutectic systems towards an industrial reality? / A. Paiva, A. A. Matias, A. R. C. Duarte // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2018. – Vol. 11. – P. 81–85.
33. Wazeer, I. Deep eutectic solvents: designer fluids for chemical processes / I. Wazeer, M. Hayyan, M. K Hadj-Kali // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2017. – Vol. 93. – № 4. – P. 945-958.
34. Tomé, L. I. N. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials / L. I. N. Tomé, V. Baião, W. da Silva, C. M. A. Brett // *Applied Materials Today*. – 2018. – Vol. 10. – P. 30–50.
35. Seddon, K. R. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids / K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – Vol. 72. – P. 2275-2287.
36. Shah, D. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach / D. Shah, F. S. Mjalli // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. – № 43. – P. 23900-23907.
37. Zhekenov, T. Formation of type III deep eutectic solvents and effect of water on their intermolecular interactions / T. Zhekenov, N. Toksanbayev, Z. Kazakbayeva, D. Shah, F. S. Mjalli // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – Vol. 441. – P. 43-48.
38. Patinha, D. J. S. The role of water in cholinium carboxylate ionic liquid's aqueous solutions / D. J. S. Patinha, L. C. Tomé, H. Garcia, R. Ferreira, C. S. Pereira, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2015. – Vol. 84. – P. 93-100.
39. Yadav, A. Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293,15 K to

363,15 K / A. Yadav, S. Pandey // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2014. – Vol. 59. – P. 2221-2229.

40. Weng, L. Janus-faced role of water in defining nanostructure of choline chloride/glycerol deep eutectic solvent / L. Weng, M. Toner // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – P. 22455-22462.

41. Du, C. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid / C. Du, B. Zhao, X.-B. Chen, N. Birbilis, H. Yang // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 29225-29239.

42. Protsenko, V. S. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride / V. S. Protsenko, A. A. Kityk, D. A. Shaiderov, F. I. Danilov. – *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 212. – P. 716-722.

43. McCalman, D. C. Speciation, Conductivities, Diffusivities, and Electrochemical Reduction as a Function of Water Content in Mixtures of Hydrated Chromium Chloride/Choline Chloride / D. C. McCalman, L. Sun, Y. Zhang, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, W. F. Schneider // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – Vol. 119. – № 19. – P. 6018–6023.

44. Troter, D. Z. Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review / D. Z. Troter, Z. B. Todorović, D. R. Đokić-Stojanović, O. S. Stamenković, V. B. Veljković // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 61. – P. 473-500.

45. Phadtare, S. B. Halogenation reactions in biodegradable solvent: Efficient bromination of substituted 1-aminoanthra-9,10-quinone in deep eutectic solvent (choline chloride : urea) / S. B. Phadtare, G. S. Shankarling // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – № 3. – P. 458-462.

46. Gore, S. Synthesis of Pyrimidopyrimidinediones in a Deep Eutectic Reaction Mixture / S. Gore, S. Baskaran, B. Koenig // *Advanced Synthesis Catalysis*. – 2012. – Vol. 354. – № 13. – P. 2368-2372.

47. Wragg, D. S. Solvothermal aluminophosphate zeotype synthesis with ionic liquid precursors / D. S. Wragg, G. M. Fullerton, P. J. Byrne, A. M. Z. Slawin, J. E. Warren, S. J. Teatd, R. E. Morris // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40. – P. 4926-4932.
48. Wang, S. M. New synthetic route of polyoxometalate-based hybrids in choline chloride/urea eutectic media / S. M. Wang, Y. W. Li, X. J. Feng, Y. G. Li, E. B. Wang // *Inorganica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 363. – № 7. – P. 1556-1560.
49. Jhang, P. C. Layered zinc phosphates with photoluminescence and photochromism: chemistry in deep eutectic solvents / P. C. Jhang, N. T. Chuang, S. L. Wang // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 2010. – Vol. 49. – № 25. – P. 4200-4204.
50. Chen, S. Zinc(II)-boron(III)-imidazolate framework (ZBIF) with unusual pentagonal channels prepared from deep eutectic solvent / S. Chen, J. Zhang, T. Wu, P. Feng, X. Bu // *Dalton Transactions*. – 2010. – Vol. 39. – № 3. – P. 697-699.
51. Gorke, J. T. Deep Eutectic Solvents for *Candida antarctica* Lipase B-Catalyzed Reactions (In *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*, Chapter 14) / J. T. Gorke, F. Srienc, R. J. Kazlauskas. – ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, 2010. – P. 169-180.
52. Lindberg, D. Deep eutectic solvents (DESs) are viable cosolvents for enzyme-catalyzed epoxide hydrolysis / D. Lindberg, M. de la Fuente Revenga, M. Widersten // *Journal of Biotechnology*. – 2010. – Vol. 147. – P.169-171.
53. Tian, G. Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals / G. Tian, J. Li, Y. Hua // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2010. – Vol. 20. – № 3. – P. 513-520.
54. Abbott, A. P. Processing of Electric Arc Furnace Dust using Deep Eutectic Solvents / A. P. Abbott, J. Collins, I. Dalrymple, R. C. Harris, R. Mistry, F. Qiu, J. Scheirer, W. R. Wise // *Australian Journal of Chemistry*. – 2009. – Vol. 62. – P. 341–347.

55. Abbott, A. P. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid / A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, E. Raven // *Green Chemistry*. – 2007. – Vol. 9. – P. 868-872.

56. Шведене, Н. В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах / Н. В. Шведене, Д. В. Чернышёв, И. В. Плетнёв // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2008. – Т.52. – № 2. – С. 80-91.

57. Haerens, K. The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? / K. Haerens, E. Mattheijs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol. 90. – P. 3245-3252.

58. Haerens, K. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues / K. Haerens, E. Mattheijs, K. Binnemans, B. Van der Bruggen // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol. 11. – P. 1357–1365.

59. Smith, E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now? / E. L. Smith // *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. – 2013. – Vol. 91. – № 5. – P. 241-248.

60. Abbott, A. P. Electroplating Using Ionic Liquids / A. P. Abbott, G. Frisch, K. S. Ryder // *Annual Review of Materials Research*. – 2013. – Vol. 43. – P. 335-338.

61. Abbott, A. P. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids / A. P. Abbott, K. S. Ryder, U. Koenig // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2008. – Vol. 86. – P. 196-204.

62. Abbott, A. P. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals / A. P. Abbott, K. J. McKenzie // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 8. – P. 4265-4279.

63. Rodríguez-Clemente, E. Aluminum Electrochemical Nucleation and Growth onto a Glassy Carbon Electrode from a Deep Eutectic Solvent / E. Rodríguez-Clemente, Tu Le Manh, C.E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé //

Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166. – № 1. – P. D3035-D3041.

64. Whitehead, A. H. Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol / A. H. Whitehead, M. Pözlner, B. Gollas // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157. – № 6. – P. D328-D334.

65. Ghareh Bagh, F. S. Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization / F. S. Ghareh Bagh, K. Shahbaz, F. S. Mjallilic, M. A. Hashim, I. M. Alnashef // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – Vol. 204. – P. 76-83.

66. Abbott, A. P. Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed // Chemistry – A European Journal. – 2004. – Vol. 10. – P. 3769-3774.

67. Ferreira, E. S. C. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath / E. S. C. Ferreira, C. M. Pereira, A. F. Silva // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2013. – Vol. 707. – P. 52-58.

68. Mares (Badea), M. L. Physico-chemical and Electrochemical Studies in Choline Chloride Based Ionic Liquid Analogues Containing Trivalent Chromium Chloride / M. L. Mares (Badea), O. Ciocirlan, A. Cojocaru, L. Anicai // Revista de Chimie. – 2013. – Vol. 64. – № 8. – P. 815-824.

69. Barzinjy, A. A. A. Surface roughness reduction of Cr-films deposited from novel deep eutectic solvent: effect of acetylacetone / A. A. A. Barzinjy // [Electronic resource] Surface Review and Letters, Online ready. – 2018. – P. 1850150-1-1850150-12.

70. Mejía-Caballero, I. Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent / I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, Tu Le Manh, M. Romero-Romo, E. M. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M. T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165. – № 9. – P. D393-D401.

71. Yanai, T. Electroplated Fe films prepared from a deep eutectic solvent / T. Yanai, K. Shiraishi, T. Shimokawa, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, H. Fukunaga // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 17A344-1–17A344-3.

72. Pereira, N. M. Electrodeposition of Co and Co composites with carbon nanotubes using choline chloride-based ionic liquids / N. M. Pereira, O. Brincoveanu, A. G. Pantazi, C. M. Pereira, J. P. Araújo, A. F. Silva, M. Enachescu, L. Anicai // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 324. – P. 451-462.

73. Abbott, A. P. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids / A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder, E. L. Smith // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2008. – Vol. 86. – P. 234-240.

74. Abbott, A. P. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions / A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, G. Forrest // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 176. – P. 718-726.

75. Ali, M. R. Electroless and electrolytic deposition of nickel from deep eutectic solvents based on choline chloride / M. R. Ali, Md. Z. Rahman, S. S. Saha // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2014. – Vol. 21. – P. 127-133.

76. Ghosh, S. Characterization of tin films synthesized from ethaline deep eutectic solvent / S. Ghosh, S. Roy // *Materials Science and Engineering B*. – 2014. – Vol. 190. – P. 104-110.

77. Bernasconi, R. Copper electrodeposition from a chloride free deep eutectic solvent / R. Bernasconi, M. Zebarjadi, L. Magagnin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 758. – P. 163-169.

78. Valverde, P. Copper Electrodeposition from a Water-Containing Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvent / P. Valverde, T. A. Green, S. Roy. *ECS Transactions*. – 2017. – Vol. 77. – No. 11. – P. 859-864.

79. Sebastián, P. Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: New insights / P. Sebastián, E. Gómez, V. Climent, J. M. Feliu // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – Vol. 78. – P. 51-55.
80. Sebastián, P. Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media / P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 123. – P. 285-295.
81. Sebastián, P. Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Approach / P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina, E. Gómez // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 164. – P. 187-195.
82. Sebastián, P. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium / P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 112. – P. 149-158.
83. Chen, P.-Y. Electrodeposition of Cu-Zn Alloy from Acidic ZnCl<sub>2</sub>-EMIC Molten Salt / P.-Y. Chen, M.-C. Lin, I.-W. Sun // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – Vol. 147. – P. 3350-3355.
84. Huang, J.-F. Electrochemical Study of Cadmium in Acidic Zinc Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids / J.-F. Huang, I.-W. Sun // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149. – № 9. – E348-E355.
85. Huang, J.-F. Electrochemical Studies of Tin in Zinc Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids / J.-F. Huang, I.-W. Sun // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – № 6. – P. E299-E306.
86. Chen, P.-Y. Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt / P.-Y. Chen, I.-W. Sun // *Electrochimica Acta*. – 2001. – Vol. 46. – № 8. – P. 1169-1177.
87. Huang, J.-F. Nonanomalous Electrodeposition of Zinc-Iron Alloys in an Acidic Zinc Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid / J.-F. Huang, I.-W. Sun // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151. – № 1. – P. C8-C14.

88. Huang, J.-F. Electrodeposition of Pt-Zn in a Lewis acidic ZnCl<sub>2</sub>-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid / J.-F. Huang, I.-W. Sun // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Vol. 49. – № 19. – P. 3251-3258.

89. Huang, J.-F. Fabrication and Surface Functionalization of Nanoporous Gold by Electrochemical Alloying/Dealloying of Au-Zn in an Ionic Liquid, and the Self-Assembly of L-Cysteine Monolayers / J.-F. Huang, I.-W. Sun // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol. 15. – № 6. – P. 989-994.

90. Yeh, F.-H. Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying/Dealloying in a Water-Insensitive Zinc Chloride-1-ethyl-3-methyl Imidazolium Chloride Ionic Liquid / F.-H. Yeh, C.-C. Tai, J.-F. Huang, I.-W. Sun // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 11. – P. 5215–5222.

91. Fashu, S. Electrodeposition, Morphology, Composition, and Corrosion Performance of Zn-Mn Coatings from a Deep Eutectic Solvent / S. Fashu, C. D. Gu, J. L. Zhang, H. Zheng, X. L. Wang, J. P. Tu // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2015. – Vol. 24. – № 1. – P. 434–444.

92. Солодкова, Л. Н. Электролитическое хромирование / Л. Н. Солодкова, В. Н. Кудрявцев. – М.: Глобус, 2007. – 191 с.

93. Шлугер, М. А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин / М. А. Шлугер. – М.: Машгиз, 1961. – 140 с.

94. Богорад, Л. Я. Хромирование / Л. Я. Богорад. – Л.: Машиностроение, 1984. – 97 с.

95. Tharamani, C. N. Electrodeposition and characterization of Ni-Cr alloy coating / C. N. Tharamani, F. S. Hoor, N. S. Begum, S. M. Mayanna // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153. – № 3. – C. 164–169.

96. Survilienė, S. Electrodeposition of chromium-cobalt alloy from Cr(III) formate-urea electrolyte / S. Survilienė, A. Češūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2010. – Vol. 88. – P. 100–106.



97. Кузнецов, В. Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома(III) / В. Кузнецов, Д. Матвеев // Электрохимия. – 2008. – Т.44. – № 6. – С. 796–801.

98. Zeng, Z. Electrodeposition and tribological behavior of amorphous chromium-alumina composite coatings / Z. Zeng, J. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2725–2730.

99. Lan, C. J. Cr – doped ZnO prepared by electrochemical deposition / C. J. Lan, J. S. Tsay, C. K. Lo, C. A. Lin, J. H. He, R. J. Chung // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157. – № 11. – P. D559–D563.

100. Бен-Али, М. Н., Данилов Ф. И. Инверсионная вольтамперометрия гидроксида хрома на золотом электроде // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 11. – С.1537-1539.

101. Демин, А. А. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения хрома из электролита на основе Cr(III) / А. А. Демин, Е. А. Нечаев, Ф. И. Данилов // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 2. – С. 262-265.

102. Демин, А. А. Турбидиметрия растворов сульфата хрома с органическими добавками / А. А. Демин, Ф. И. Данилов // Украинский химический журнал. – 1989. – Т.55. – № 10. – С. 1044-1046.

103. Демин, А. А. Гидратообразование при электроосаждении хрома из электролитов на основе сульфата хрома в присутствии комплексообразователей / А. А. Демин, И. А. Гусарова, Г. Г. Мотягина, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 1983. – № 71. – С. 18-22.

104. Демин, А. А. Влияние различных факторов на выход по току металла и кроющую способность в сульфатном электролите хромирования / А. А. Демин, И. А. Болотина, И. А. Гусарова, Ф. И. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии. – 1985. – № 78. – С. 15-19.

105. Мехонцев, А. А. Опыт промышленного использования электролита на основе соединений трехвалентного хрома "ДХТИ-трихром" для нанесения

защитно-декоративных хромовых покрытий / А. А. Мехонцев, Н. А. Стафеева, Е. Р. Попов, Ф. И. Данилов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2. – С. 76.

106. Данилов, Ф. И. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий, осаждаемых из хромовокислого электролита с добавлением муравьиной кислоты / Ф. И. Данилов, Е. Р. Попов, В. С. Бурькина, В. С. Проценко // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – С. 543–547.

107. Bikulčius, G. Dry sliding tribological behavior of Cr coatings electrodeposited in trivalent chromium sulphate baths / G. Bikulčiu, A. Češunienė, A. Selskienė, V. Pakštas, T. Matijošius // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 315. – P. 130-138.

108. Данилов, Ф. И. Кинетические закономерности и механизм электроосаждения хрома из электролитов на основе Cr(III) / Ф. И. Данилов, В. С. Проценко // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 251-256.

109. Данилов, Ф. И. Кинетика электровыделения хрома из растворов комплексных ионов Cr(III) / Ф. И. Данилов, В. С. Проценко, Т. Е. Бутырина // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – С. 826–832.

110. Кузнецов, В. В. Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах / В. В. Кузнецов, Е. Г. Винокуров, В. Н. Кудрявцев // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 821-825.

111. Данилов, Ф. И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролита на основе соли Cr(III) с добавкой водорастворимого полимера / Ф. И. Данилов, В. С. Проценко, Т. Е. Бутырина, Е. А. Васильева, А. С. Баскевич // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 603-612.

112. Protsenko, V. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds / V. Protsenko, F. Danilov // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 5666-5672.

113. Danilov, F. I. Electrodeposition of nanocrystalline chromium coatings from Cr (III)-based electrolyte using pulsed current / F. I. Danilov,

V. S. Protsenko, T. E. Butyrina, V. A. Krasinskii, A. S. Baskevich, S. C. Kwon, J. Y. Lee // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2011. – Vol. 47. – № 5. – P. 598-605.

114. Protsenko, V. S. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages / V. S. Protsenko, F. I. Danilov // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2014. – Vol. 16. – P. 1201-1206.

115. Protsenko, V. S. Unusual "chemical" mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath / V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, F. I. Danilov // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – Vol. 17. – P. 85-87.

116. Protsenko, V. S. Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: An investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology / V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, F. I. Danilov, S. C. Kwon // *Metal Finishing*. – 2011. – Vol. 109. – P. 33-37.

117. Danilov, F. I. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits / F. I. Danilov, V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, S. C. Kwon, J. Y. Lee, M. Kim // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 8048-8053.

118. Huang, C. A. Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath / C. A. Huang, Y. W. Liu, C. Yu, C.-C. Yang // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 3461-3466.

119. Liang, A. A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium / A. Liang, Y. Li, H. Liang, L. Ni, J. Zhang // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 189. – P. 221-224.

120. Zeng, Z. Fabrication of a nanocrystalline Cr-C layer with excellent anti-

wear performance / Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, L. Chen, J. Zhang // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61. – P. 4107-4109.

121. Survilienė, S. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / S. Survilienė, O. Nivinskienė, A. Češūnienė, A. Selskis // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 36. – № 6. – P. 649-654.

122. Sun, L. Characterization of Imidazolium Chloride Ionic Liquids Plus Trivalent Chromium Chloride for Chromium Electroplating / L. Sun, J. F. Brennecke // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. – P. 4879-4890.

123. He, X. Electrochemical Mechanism of Cr(III) Reduction for Preparing Crystalline Chromium Coatings Based on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bisulfate Ionic Liquid / X. He, C. Li, Y. Jiang, Q. Zhu, W. Wang, C. Zhang, L. Wu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162. – № 9. – P. D435-D443.

124. He, X. Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid / X. He, B. Hou, C. Li, Q. Zhu, Y. Jiang, L. Wu // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 130. – P. 245-252.

125. He, X. Electrodeposition of Nanocrystalline Chromium Coatings Based on 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Bromide Ionic Liquid / X. He, Q. Zhu, B. Hou, Y. Cai, C. Li, L. Fu, L. Wu // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 15. – P. 9431-9437.

126. Saravanan, G. Electrodeposition of Fe-Ni-Cr alloy from Deep Eutectic System containing Choline chloride and Ethylene Glycol / G. Saravanan, S. Mohan // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – Vol. 6. – P. 1468-1478.

127. Barzinjy, A. A. A. Electrodeposition of Ni-Cr alloy from Ethaline Deep Eutectic Solvent / A. A. A. Barzinjy // *Journal of Pure and Applied Sciences*. – 2016. – Vol. 28. – № 2. – P. 47-55.

128. Zhang, J. Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr-P alloy coatings electrodeposited from a Cr(III)-deep eutectic solvent / J. Zhang,

C. Gu, Y. Tong, J. Gou, X. Wang, J. Tu // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 87. – P. 71268-71277.

129. Maharaja, J. Pulse electrodeposition of Cr-SWCNT composite from choline chloride based electrolyte / J. Maharaja, M. Raja, S. Mohan // Surface Engineering. – 2014. – Vol. 30. – № 10. – P. 722-727.

130. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг. Пер. с англ. М.: Бином, 2007. – 528 с.

131. Torriero, A. A. J. Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids / A. A. J. Torriero, J. Sunarso, P. C. Howlett // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 82. – P. 60-68.

132. Лаврухина, А. К. Аналитическая химия хрома / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина // Монография. – М.: Наука. – 1979. – 221 с.

133. Паршев, С. Н. Микротвердость материалов / С. Н. Паршев, Н. Ю. Полозенко // Волгоград: ВолгГТУ. – 2004. – 15 с.

134. Mjalli, F. S. Tetrabutylammonium chloride based ionic liquid analogues and their physical properties / F. S. Mjalli, J. Naser, B. Jibril, V. Alizadeh, Z. Gano // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2014. – Vol. 59. – P. 2242-2251.

135. 67-48-1(Choline chloride) Product Description [Электронный ресурс] / Chemical book. – Режим доступа: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB6166667.aspx](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB6166667.aspx).

136. Abbott, A. P. Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids / A. P. Abbott // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – Vol. 5. – № 8. – P. 1242-1246.

137. Ghosh, S. Electrochemical and transport properties of ethaline containing copper and tin chloride / S. Ghosh, K. Ryder, S. Roy // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2014. Vol. 92. – P. 41-46.

138. Abbott, A. P. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties / A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 111. – P. 4910-4913.

139. Abbott, A. P. Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes / A. P. Abbott // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol.6. – P. 2502-2505.

140. Bobrova, L. S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and choline chloride / L. S. Bobrova, F. I. Danilov, V. S. Protsenko // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 223. — P.48-53.

141. Protsenko, V. S. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: Effects of temperature and water content / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, F. I. Danilov // *Ionics*. – 2016. – Vol. 23. – № 3. – P. 637-643.

142. Xu, W. Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities / W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 6170-6178.

143. Боброва, Л. С. Низькотемпературні евтектичні суміші, що містять іони хрому(III). Вплив вмісту води на фізико-хімічні властивості електролітів та електроосадження хрому / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов. – *Питання хімії та хімічної технології*. – 2016. – Т. 3. – № 107. – С. 4-9.

144. Проценко, В. С. Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води / В. С. Проценко, Л. С. Боброва, К. С. Бурмістров, Ф. Й. Данилов. – *Питання хімії та хімічної технології*. – 2017. – Т. 1. – № 110. – С. 27-35.

145. Bobrova, L. S. The Effect of Water Addition on Physicochemical Properties of Electrochemical Systems Based on Deep Eutectic Solvents / L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, A. A. Kityk, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry. Monograph* (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko). – Kyiv: KNUTD, 2016. – P. 204-208.

146. Protsenko, V. S. Physicochemical and Electrochemical Properties of Deep Eutectic Solvents Containing Dissolved Ni(II) and Cr(III) Salts: The Effects of Water Content (Chapter 1) / V. S. Protsenko, A. A. Kityk, L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, F. I. Danilov // *Ionic Liquids Electrochemistry, Uses and Challenges. Monograph* (Editor Bính Xuân). – New York: Nova Science Publishers, 2017. – P. 1-34.

147. Проценко, В. Низькотемпературні евтектичні суміші: фізико-хімічні властивості та використання для електроосадження металевих покриттів / В. Проценко, А. Кітик, Л. Боброва, Д. Шайдеров, Ф. Данилов // II Всеукраїнська науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології", 21-23 листопада 2016 р.: матеріали конференції. – Київ, 2016. – С. 34-35.

148. Боброва, Л. С. Вплив води на фізико-хімічні властивості низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення", 29-30 березня 2016 р.: тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 130.

149. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с.

150. Du, C. Effect of coordinated water of hexahydrate on nickel platings from choline-urea ionic liquid / C. Du, H. Yang, X.-B. Chen, L. Wang, H. Dong, Y. Ning, Y. Lai, J. Jia, B. Zhao // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – P. 10758-10771.

151. Варгалюк, В. Ф. Влияние поля иона на электрохимическую активность частиц ближайшего окружения // *Вісник Харківського Національного Університету*. – 2005. – № 648: Серія "Хімія", Вип. 12. – № 35. – С. 95-98.

152. Варгалюк, В. Ф. Особливості процесу електровідновлення катіонів хрому(III) / В. Ф. Варгалюк, В. О. Середюк // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Випуск 399-400 – С. 185-189.

153. Kwon, S. C. Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths / S. C. Kwon, M. Kim, S. U. Park, D. Y. Kim, D. Kim, K. S. Nam, Y. Choi // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 183. – № 2-3. – P. 151-156.

154. Выходцева, Л. Н. Состав хемосорбционных слоев, формирующихся на хромовом электроде в сернокислых растворах формальдегида, муравьиной, щавелевой и глиоксиловой кислот / Л. Н. Выходцева, Е. Н. Лубнин, Ю. М. Полукаров, В. А. Сафонов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 9. – С. 1035-1041.

155. Baral, A. Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths / A. Baral, R. Engelken // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152. – № 7. – P. C504-C512.

156. Выходцева, Л. Н. Состав, структура и коррозионно-электрохимические свойства осадков хрома, получаемых из Cr(III) электролитов в присутствии муравьиной кислоты и ее производных / Л. Н. Выходцева, А. А. Едигарян, Е. Н. Лубнин, Ю. М. Полукаров, В. А. Сафонов // Электрохимия. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С. 435-442.

157. Сафонов, В. А. Коррозионно-электрохимическое поведение осадков хрома, полученных из сернокислых растворов с добавкой оксалатов / В. А. Сафонов, Л. Н. Выходцева, А. А. Едигарян, А. Д. Алиев, Е. Б. Молодкина, А. И. Данилов, Е. Н. Лубнин, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 148-156.

158. Лубнин, Е. Н. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоев хрома, электроосажденных из оксалатно-сульфатных растворов / Е. Н. Лубнин, А. А. Едигарян, Ю. М. Полукаров // Защита металлов. – 2000. – Т. 36. – № 4. – С. 339-343.



159. Полукаров, Ю. М. Электроосаждение хрома из сульфатно-оксалатных Cr(III) электролитов. Структура, состав и коррозионное поведение / Ю. М. Полукаров, В. А. Сафонов, А. А. Едигарян, Л. Н. Выходцева // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – № 5. – С. 499-503.
160. Edigaryan, A. A. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates / A. A. Edigaryan, V. A. Safonof, E. N. Lubnin, L. N. Vykhodtseva, G. E. Chusova, Yu. M. Polukarov // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47. – № 17. – P. 2775-2786.
161. Едигарян, А. А. Электроосаждение хрома и его сплавов из сульфатных растворов Cr(III) / А. А. Едигарян, Ю. М. Полукаров // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – Т. 9. – № 3 – С. 17-24.
162. Zeng, Z. Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings / Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, J. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52. – № 3. – P. 1366-1373.
163. Huang, C. A. Role of nickel undercoat and reduction-flame heating on the mechanical properties of Cr-C deposit electroplated from a trivalent chromium based bath / C. A. Huang, U. W. Lieu, C. H. Chuang // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – № 19. – P. 2921-2926.
164. Huang, C. A. The hardening mechanism of a chromium-carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath / C. A. Huang, Y. W. Liu, C. H. Chuang // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – № 17. – P. 4902-4904.
165. Ghaziof, S. Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath / S. Ghaziof, M. A. Golozar, K. Raeissi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 496. – № 1-2. – P. 164-168.
166. Ghaziof, S. Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation / S. Ghaziof, K. Raeissi, M. A. Golozar // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205. – № 7. – P. 2174-2183.

167. Sziraki, L. Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings / L. Sziraki, E. Kuzmann, K. Papp, C. U. Chisholm, M. R. El-Sharif, K. Havancsak // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 133. – P. 1092-1100.

168. Liang, A. Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker / A. Liang, J. Zhang // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 3614-3618.

169. Chien, C. W. Microstructure and properties of carbon-sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid / C. W. Chien, C. L. Liu, K. H. Lin, C. S. Lin // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 72. – P. 74-80.

170. Hoshino, S. The electrodeposition and properties of amorphous chromium films prepared from chromic acid solutions / S. Hoshino, H. A. Laitinen, G. B. Hoflund // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1986. – Vol. 133. – № 4. – P. 681-685.

171. Rung-Ywan, T. Phase stability of chromium plating from chromic acid electrolyte containing formic acid / T. Rung-Ywan, W. Shinn-Tyan // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137. – № 10. – P. 3057-3060.

172. Ващенко, С. В. Влияние муравьиной кислоты на электроосаждение хрома. Скорость процесса и свойства осадков / С. В. Ващенко, З. А. Соловьева // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30. – № 2. – С. 247-250.

173. Ващенко, С. В. Влияние муравьиной кислоты на электроосаждение хрома. Гидридообразование / С. В. Ващенко, В. И. Ануфриева, Т. П. Пуряева, З. А. Соловьева // *Электрохимия*. – 1997. – Т. 33. – № 11. – С. 1310-1314.

174. Rung-Ywan, T.  $\beta$ -Chromium plating from a chromic acid electrolyte contain formic acid / T. Rung-Ywan, W. Shinn-Tyan // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137. – № 2. – P. 638-644.

175. Joshi, A. Analysis of electrochemically deposited chromium films / A. Joshi, S. K. Kulkarni // *Journal of Materials Science*. – 1990. – Vol. 25. – № 2B. – P. 1357-1365.

176. Kang, J.-C. Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Cr-P-C alloys / J.-C. Kang, S. B. Lalvani // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1992. – Vol. 22. – № 9. – P. 787-794.

177. Kang, J.-C. Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys / J.-C. Kang, S. B. Lalvani, C. A. Melendres // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1995. – Vol. 25. – № 4. – P. 376-383.

178. Surviliene, S. The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate-urea baths / S. Surviliene, V. Jasulaitiene, A. Cesuniene, A. Lisowska-Oleksiak // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 222-227.

179. Huang, C. A. Characterization of Cr-Ni multilayers electroplated chromium(III)-nickel(II) bath using pulse current / C. A. Huang, C. Y. Chen, C. C. Hsu, C. S. Lin // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 57. – № 1. – P. 61-64.

180. Едигарян, А. А. Кинетика совместного разряда ионов никеля и хрома из оксалатно-сульфатных растворов с образованием сплава / А. А. Едигарян, Е. Н. Лубнин, Ю. М. Полукаров // *Защита металлов*. – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 565-569.

181. Moffat, T. P. An electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium / T. P. Moffat, R. M. Latanision // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1992. – Vol. 139. – P. 1869-1879.

182. Protsenko, V. S. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath / V. S. Protsenko, F. I. Danilov, V. O. Gordienko, S. C. Kwon, M. Kim, J. Y. Lee // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 520. – P. 380-383.

183. Rodes, A. The influence of polyoriented gold electrodes modified by reversibly and irreversibly adsorbed ad-atoms on the redox behaviour of the Cr(III)/Cr(II) couple and the effect of chloride ions / A. Rodes, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1989. – Vol. 271. – P. 127-139.

184. Скоминас, В. Ю. Влияние анионов и лигандов на электроосаждение Cr из его трехвалентных соединений. (1. Галогениды в сульфатном электролите) / В. Ю. Скоминас, Б. С. Раджюнене // Труды АН ЛитССР. – 1986. – Сер. Б. – Т. 2. – № 153. – С. 10-18.

185. Нечаева, Н. Е. Состояние ионов хрома при электролизе хлорного хрома / Н. Е. Нечаева, Д. П. Зосимович, Н. Ф. Зорич // Украинский химический журнал. – 1971. – Т. 37. – № 7. – С. 716-719.

186. Protsenko, V. S. Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath / V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, F. I. Danilov, S. C. Kwon, M. Kim, J. Y. Lee. – Surface Engineering. – 2011. – Vol. 27. – P. 690-692.

187. Protsenko, V. S. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53. – № 5. – P. 906-915.

188. Protsenko, V. S. Electrolytic Deposition of Hard Chromium Coatings from Electrolyte Based on Deep Eutectic Solvent / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, D. E. Golubtsov, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91. – № 7. – P. 1106-1111.

189. Protsenko, V. Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent / V. Protsenko, L. Bobrova, F. Danilov // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2018. – Vol. 65. – № 5. – P. 499-505.

190. Bobrova, L. S. Electrodeposition of Cr coatings from a trivalent chromium plating bath based on deep eutectic solvent / L. S. Bobrova, V. S. Protsenko // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Monograph (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva). – Kyiv: KNUTD, 2018. – P. 86-101.

191. Боброва, Л. С. Электроосаждения хромових покриттів з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов //

І Всеукраїнська наукова конференція "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", 10 квітня 2017 р.: матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 121-123.

192. Боброва, Л. С. Електроосадження хрому з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VIII Міжнародна науково-технічна конференція "Хімія та сучасні технології", 26-28 квітня 2017р.: тези доповідей. – Дніпро, 2017. – С. 52.

193. Проценко, В. С. Електроосадження покриттів хромом з електролітів, приготованих на основі низькотемпературного евтектичного розчинника / В. С. Проценко, Л. С. Боброва, Д. Є. Голубцов // II Всеукраїнська наукова конференція "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", 10 квітня 2018 р.: матеріали конференцій. – Дніпро, 2018. – С. 80-81.

194. Bobrova, L. Electrodeposition of chromium-carbon coatings using electrolyte on the basis of deep eutectic solvents / L. Bobrova, D. Holubtsov // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених "Прикладні аспекти електрохімічного аналізу", 4-7 червня 2018 р.: збірник наукових праць. – Львів, 2018. – С. 260-262.

195. Боброва, Л. Электроосаждение хромовых покрытий из низкотемпературных эвтектических растворителей на основе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  / Л. Боброва, В. Проценко, Ф. Данилов // III Всеукраїнська науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології", 21-22 листопада 2018 р.: матеріали конференції. – Київ, 2018. – С. 54-55.

196. Huang, C.-A. The electrochemical behaviour of the bright chromium deposits plated with direct- and pulse-current in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / C.-A. Huang, W. Lin, M. J. Liao // Corrosion Science. – 2006. – Vol. 48. – P. 460-471.

197. Данилов, Ф. И. Оценка защитной способности хромовых гальванопокрытий, осажденных из сульфатного и метансульфонатного

электролитов на основе Cr(III) / Ф. И. Данилов, В. С. Проценко, А. А. Китык // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 553-560.

198. Брайнина, Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

199. Bockris, J. O'M. Modern electrochemistry. – Vol.2A (Fundamentals of Electrodeics) / J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 817 p.

200. Rammelt, U. On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes / U. Rammelt, G. Reinhard // Electrochimica Acta. – 1990. – Vol. 35. – № 6. – P. 1045-1049.

201. Najafi Sayar, P. Comparison of anodic dissolution, surface brightness and surface roughness of nanocrystalline nickel coatings with conventional decorative chromium coatings / P. Najafi Sayar, M. E. Bahrololoom // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39. – № 12. – P. 2489.

202. Protsenko, V. S. Corrosion resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, A. A. Kityk, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25. – № 3. – P. 539-545.

203. Проценко, В. Захисні хромові гальванопокриття, осаджені з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника / В. Проценко, Л. Боброва, Д. Голубцов, С. Корній, А. Кітик, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2018. – Спец. випуск № 12. – С. 79-84.

204. Trasatti, S. Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation / S. Trasatti // Advances in Electrochemical Science and Engineering (Edited by Heinz Gerischer and Charles W. Tobias). – Milan: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992. – 85 p.

205. Schmuecker, S. M. Synthesis of metastable chromium carbide nanomaterials and their electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction

/ S. M. Schmuecker, D. Clouser, T. J. Kraus, B. M. Leonard // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – P. 13524–13530.

206. Tomás-García, A. L. Hydrogen evolution activity and electrochemical stability of selected transition metal carbides in concentrated phosphoric acid / A. L. Tomás-García, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, Q. Li // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 137. – P. 639–646.

207. Tsirlina, G. A. Hydrogen evolution on smooth stoichiometric tungsten and chromium carbides / G. A. Tsirlina, O. A. Petrii // Electrochimica Acta. – 1987. – Vol. 32. – P. 649–657.

208. Safonova, O. V. Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes / O. V. Safonova, L. N. Vykhodtseva, N. A. Polyakov, J. C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, V. A. Safonov // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 56. – P. 145–153.

209. Sheu, H.-H. Effects of complexing agents and current density on carbon content of trivalent chromium carbon coating and its properties / H.-H. Sheu, C.-H. Lin, S.-Y. Jian, H.-B. Lee, B.-R. Yang, M.-D. Ger // International Journal of Electrochemical Science. – 2016. – Vol. 11. – P. 7099–7110.

210. Protsenko, V. S. Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition / V. S. Protsenko, F. I. Danilov, V. O. Gordiienko, A. S. Baskevich, V. V. Artemchuk // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 31. – P. 281–283.

211. Danilov, F. I. Electrodeposition of nanocrystalline chromium-carbon alloys from electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current / F. I. Danilov, V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, A. S. Baskevich, V. V. Artemchuk // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – Vol. 48. – P. 328–333.

212. Danilov, F. I. Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and

formic acid additions / F. I. Danilov, V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 49. – P. 475–482.

213. Хорева, Н. К. Пассивность хрома. Диаграмма  $\varphi$ -рН. Электрохимические свойства  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Н. К. Хорева, А. М. Сухотин // *Электрохимия*. – 1982. – Т. 18. – № 1. – С. 20-25.

214. Zimmerman, A. F. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites / A. F. Zimmerman, G. Palumbo, K. T. Aust, U. Erb // *Materials Science and Engineering*. – 2002. – Vol. 328. – P. 137-146.

215. Azzerrì, N. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on chromium, chromium oxide coated steel / N. Azzerrì // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1975. – Vol. 66. – P. 99–110.

216. Bélanger, A. Hydrogen evolution reaction on vanadium, chromium, manganese, cobalt / A. Bélanger, A. K. Vijh // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1974. – Vol. 121. – P. 225–230.

217. Trasatti, S. Electrochemical theory – hydrogen evolution, in: J. Garce (Ed.), *Encyclopaedia of electrochemical power sources*. – Elsevier, Amsterdam, 2009. – P. 41–48.

218. Safizadeh, F. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review / F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 256–274.

219. McCrory, C. C. L. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices / C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – P. 4347–4357.

220. Danilov, F. I. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO<sub>2</sub> electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / F. I. Danilov, A. V. Tsurkan, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 7363–7372.



221. Elias, L. Synthesis and characterization of Ni-P-Ag composite coating as efficient electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction / L. Elias, A. C. Hegde // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 219. – P. 377–385.

222. Mulder, W. H. An explanation of depressed semi-circular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions / W. H. Mulder, J. H. Sluyters // *Electrochimica Acta*. – 1988. – Vol. 33. – P. 303–310.

223. Sayar, P. N. Comparison of anodic dissolution, surface brightness and surface roughness of nanocrystalline nickel coatings with conventional decorative chromium coatings / P. N. Sayar, M. E. Bahrololoom // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2009. – Vol. 39. – P. 2489–2496.

224. Protsenko, V. S. Hydrogen evolution reaction on Cr-C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, T. E. Butyrina, F. I. Danilov // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – № 1. – P. 61-66.

## ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ УДХТУ

д-р хім. наук, професор

О. В. Харченко

2019 р.



## Акт

впровадження в навчальний процес ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"

результатів дисертаційної роботи Бобрової Ліни Сергіївни

"Електроосадження хрому з іонних рідин, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид"

Цим актом засвідчується, що наукові результати дисертаційної роботи Бобрової Ліни Сергіївни на тему "Електроосадження хрому з іонних рідин, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид" використовуються в навчальному процесі при проведенні лекцій, лабораторних робіт та практичних занять на кафедрі фізичної хімії (модулі: "Електрохімія" та "Властивості розчинів").

Декан факультету ТНР,  
канд. хім. наук, доцент

Д. А. Сухомлин

Зав. каф. фізичної хімії,  
д-р хім. наук, професор

О. Б. Веліченко

## ДОДАТОК Б

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Bobrova, L. S. The Effect of Water Addition on Physicochemical Properties of Electrochemical Systems Based on Deep Eutectic Solvents / L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, A. A. Kityk, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry. Monograph (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko). – Kyiv: KNUTD, 2016. – P. 204-208.
2. Protsenko, V. S. Physicochemical and Electrochemical Properties of Deep Eutectic Solvents Containing Dissolved Ni(II) and Cr(III) Salts: The Effects of Water Content (Chapter 1) / V. S. Protsenko, A. A. Kityk, L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, F. I. Danilov // Ionic Liquids Electrochemistry, Uses and Challenges. Monograph (Editor Bính Xuân). – New York: Nova Science Publishers, 2017. – P. 1-34.
3. Bobrova, L. S. Electrodeposition of Cr coatings from a trivalent chromium plating bath based on deep eutectic solvent / L. S. Bobrova, V. S. Protsenko // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Monograph (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva). – Kyiv: KNUTD, 2018. – P. 86-101.
4. Bobrova, L. S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and choline chloride / L. S. Bobrova, F. I. Danilov, V. S. Protsenko // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 223. – P.48-53.
5. Protsenko, V. S. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium(III) chloride and water: Effects of temperature and water content / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, F. I. Danilov // Ionics. – 2016. – Vol. 23. – № 3. – P. 637-643.

6. Боброва, Л. С. Низькотемпературні евтектичні суміші, що містять іони хрому(III). Вплив вмісту води на фізико-хімічні властивості електролітів та електроосадження хрому / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов. – Питання хімії та хімічної технології. – 2016. – Т. 3. – № 107. – С. 4-9.
7. Проценко, В. С. Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води / В. С. Проценко, Л. С. Боброва, К. С. Бурмістров, Ф. Й. Данилов. – Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – Т. 1. – № 110. – С. 27-35.
8. Protsenko, V. S. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53. – № 5. – P. 906-915.
9. Protsenko, V. S. Electrolytic Deposition of Hard Chromium Coatings from Electrolyte Based on Deep Eutectic Solvent / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, D. E. Golubtsov, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91. – № 7. – P. 1106-1111.
10. Protsenko, V. Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent / V. Protsenko, L. Bobrova, F. Danilov // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2018. – Vol. 65. – № 5. – P. 499-505.
11. Protsenko, V. S. Corrosion resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, A. A. Kityk, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25. – № 3. – P. 539-545.
12. Protsenko, V. S. Hydrogen evolution reaction on Cr-C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath / V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, T. E. Butyrina, F. I. Danilov // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – № 1. – P. 61-66.
13. Проценко, В. Низькотемпературні евтектичні суміші: фізико-хімічні властивості та використання для електроосадження металевих покриттів /

В. Проценко, А. Кітик, Л. Боброва, Д. Шайдеров, Ф. Данилов // II Всеукраїнська науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології", 21-23 листопада 2016 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Київ, 2016. – С. 34-35.

14. Боброва, Л. С. Вплив води на фізико-хімічні властивості низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення", 29-30 березня 2016 р. (заочна участь): тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 130.

15. Боброва, Л. С. Електроосадження хромових покриттів з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // I Всеукраїнська наукова конференція "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", 10 квітня 2017 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 121-123.

16. Боброва, Л. С. Електроосадження хрому з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // VIII Міжнародна науково-технічна конференція "Хімія та сучасні технології", 26-28 квітня 2017р. (очна участь): тези доповідей. – Дніпро, 2017. – С. 52.

17. Проценко, В. С. Електроосадження покриттів хромом з електролітів, приготованих на основі низькотемпературного евтектичного розчинника / В. С. Проценко, Л. С. Боброва, Д. Є. Голубцов // II Всеукраїнська наукова конференція "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", 10 квітня 2018 р. (заочна участь): матеріали конференцій. – Дніпро, 2018. – С. 80-81.

18. Bobrova, L. Electrodeposition of chromium-carbon coatings using electrolyte on the basis of deep eutectic solvents / L. Bobrova, D. Holubtsov // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар

студентів, аспірантів і молодих учених "Прикладні аспекти електрохімічного аналізу", 4-7 червня 2018 р. (очна участь): збірник наукових праць. – Львів, 2018. – С. 260-262.

19. Боброва, Л. Электроосаждение хромовых покрытий из низкотемпературных эвтектических растворителей на основе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  / Л. Боброва, В. Проценко, Ф. Данилов // III Всеукраїнська науково-практична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології", 21-22 листопада 2018 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Київ, 2018. – С. 54-55.

20. Проценко, В. Захисні хромові гальванопокриття, осаджені з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника / В. Проценко, Л. Боброва, Д. Голубцов, С. Корній, А. Кітик, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2018. – Спец. випуск № 12. – С. 79-84.