

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

БОБРОВА ЛІНА СЕРГІЇВНА

УДК 544.65:621.357

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМУ З ІОННИХ РІДИН, ЩО МІСТЯТЬ
ХРОМ(III) ХЛОРИД І ХОЛІН ХЛОРИД**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор,
Проценко Вячеслав Сергійович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-
технологічний університет»,
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Ведь Марина Віталіївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри загальної та неорганічної
хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Полонський Володимир Анатолійович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться «___» _____ 2019 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, аудиторія 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий «___» _____ 2019 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

Т. Є. Бутиріна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 багатокомпонентних 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 густину, 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 на 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, структури 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-карбонових 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-карбонових покриттів від їх товщини, що є результатом змінення ступеня дефектності морфології поверхні;

– виявити електрокаталітичну активність хром-карбонових 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. Торопіню 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 наукових фахових виданнях, з яких 8 проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus і 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, показано зв'язок дослідження з державними науковими програмами, наведено наукову новизну і практичну цінність роботи.

У першому розділі надано огляд наукових праць за темою дисертації і постановку задачі дослідження. Проведено аналіз публікацій, присвячених закономірностям електроосадження покриттів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників.

У другому розділі наведено опис матеріалів, методик досліджень і вимірювальної апаратури. Густина низькотемпературних евтектичних розчинників вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл, в'язкість – віскозиметром ВПЖ-1. Поверхневий натяг визначали методом Вільгельмі з використанням аналітичних вагів Vibra HT-120 і платинової пластини. Аналіз хімічного складу покриттів виконували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX, Oxford INCA Energy 350) та хімічного аналізу (фотоколориметрія, редоксиметрія). Електрохімічні дослідження (вольтамперометрія, електродна імпедансна спектроскопія) здійснювали за допомогою потенціостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry, США). Рентгенодифракційний аналіз (XRD) проводився за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-3.0 у монохроматичному випромінюванні $\text{Co-K}\alpha$. Мікротвердість покриттів визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Морфологію поверхні гальванопокриттів вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (мікроскоп Zeiss EVO 40XVP) у вторинному електронному режимі (SE).

Третій розділ присвячений вивченню основних фізико-хімічних властивостей DES та встановленню закономірностей перенесення маси і заряду в системах складу $\text{CrCl}_3:\text{yChCl}:\text{xH}_2\text{O}$, де $\text{y} = 0,5$ (евтектичне співвідношення) або 2,5; $\text{x} = 6, 9, 12, 15, 18$ (числа вказують на молярні співвідношення). Був визначений вплив складу електроліту (у тому числі концентрації води) на основні фізико-хімічні властивості іонних рідин (густина, поверхневий натяг, в'язкість та електропровідність) у інтервалі температур від 298 до 353 К.

Значення густини знаходяться в інтервалі від 1,293 до 1,589 г/см³ для систем, де $\text{y} = 0,5$, та від 1,215 до 1,334 г/см³ для систем, де $\text{y} = 2,5$. Збільшення кількості води приводить до помітного зниження густини рідин. Такий ефект може бути пояснений взаємодією компонентів DES з водою, що послаблює водневі зв'язки зі збільшенням вмісту води. Підвищення температури приводить до зменшення густини рідин.

Експериментальні результати (рис. 1) вказують на спадний лінійний характер температурних залежностей поверхневого натягу. Збільшення кількості доданої води має наслідком помітне зниження поверхневого натягу. Ці ефекти спостерігаються як для DES евтектичного, так і неевтектичного складів.

Величина поверхневого натягу дозволяє оцінити середній розмір вакансій (дірок), що виникають у їх об'ємі відповідно до теорії вакансій, що використовується для опису перенесення маси і заряду у іонних рідинах. Згідно з цією концепцією, іонні рідини містять пустоти (вакансії або дірки), що виникають внаслідок термічних флуктуацій локальної густини і мають різний

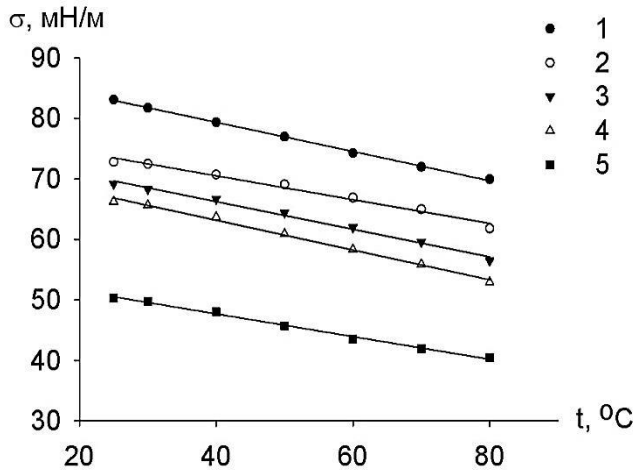


Рис. 1 – Залежність поверхневого натягу від температури іонної рідини складу $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$, де x має значення: 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

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

$$4\pi r^2 = 3,5 \frac{kT}{\sigma}, \quad (1)$$

де r – середній радіус дірки, м; σ – поверхневий натяг, Н/м; k – константа Больцмана, Дж/К; T – абсолютна температура, К. Обчислені за допомогою рівняння (1) середні радіуси вакансій для розглянутих систем знаходяться в діапазонах від 0,732 до 1,832 Å (для $y = 0,5$) та від 1,212 до 1,817 Å (для $y = 2,5$). Зростання як температури, так і вмісту води приводять до збільшення середнього радіусу пустот.

В'язкість іонних рідин зменшується зі зростанням температури та вмісту води (рис. 2).

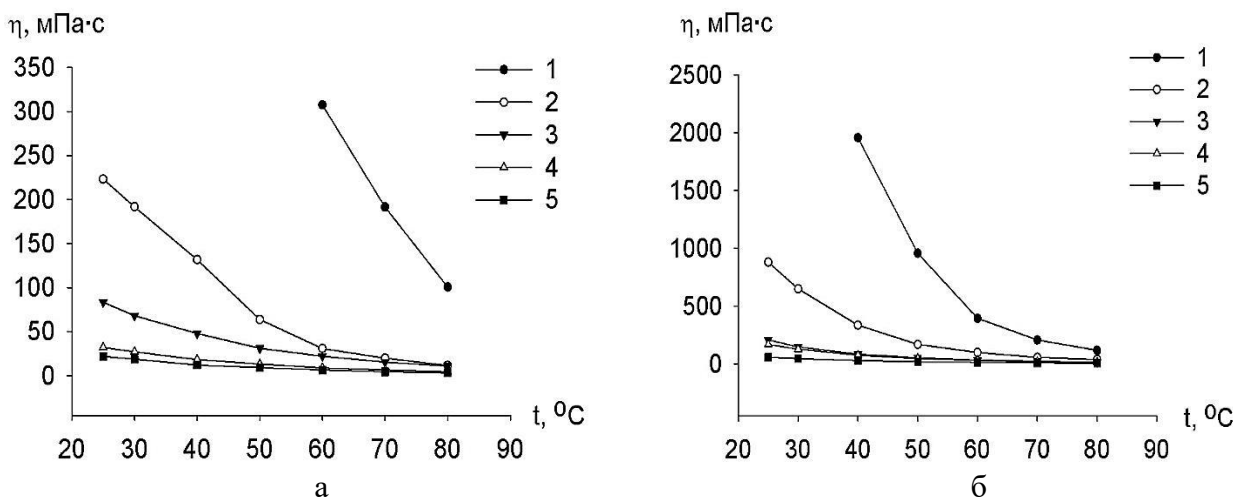


Рис. 2 – Вплив температури на в'язкість сумішей складу $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (а) та $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (б), де x має значення 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 18

Температурні залежності в'язкості добре підкорюються рівнянню Арреніуса. Розрахункові значення енергії активації для в'язкої течії знижуються з ростом концентрації води і знаходяться в діапазоні від ~66 до ~30 кДж/моль.

Як видно з рис. 3, питома електропровідність досліджуваних систем зростає зі збільшенням температури та вмісту води у рідкій суміші.

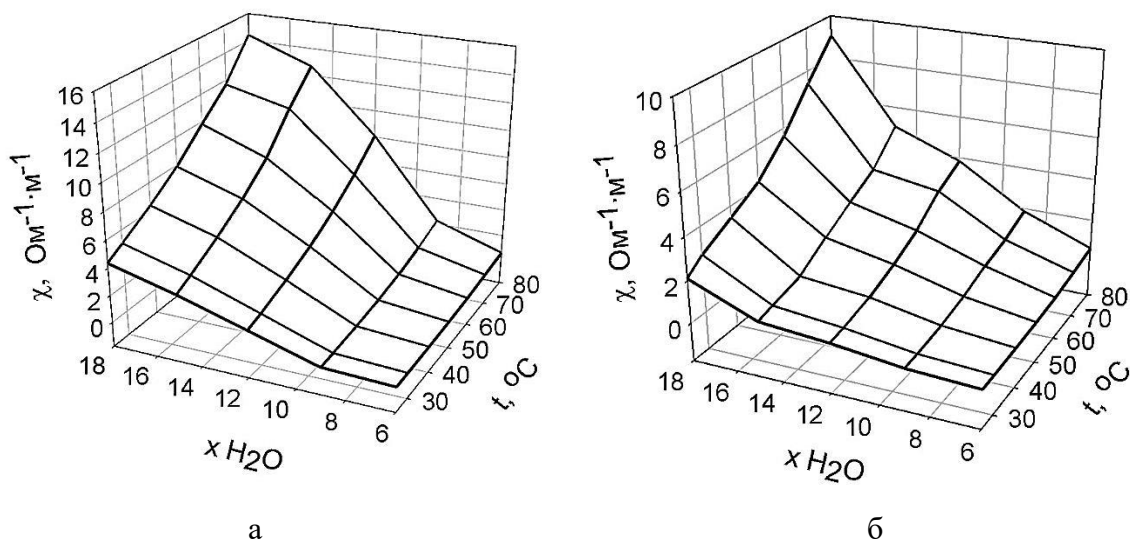


Рис. 3 – Залежність питомої електропровідності сумішей складу $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (а) та $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (б) від температури та вмісту води

Для температурних залежностей питомої електропровідності, як і у випадку в'язкості, можна скористатися рівнянням арреніусівського типу. Подібно до енергії активації в'язкої течії, енергія активації електропровідності зменшується зі збільшенням вмісту води в рідкій суміші. Отримані результати добре узгоджуються з вищезазначеною оцінкою середніх розмірів вакансій (r): збільшення r приводить до полегшення іонного руху.

При вивченні властивостей низькотемпературних іонних рідин, які містять додатково введену воду, принципово важливою є відповідь на наступне питання: чи слід розглядати системи з певною кількістю доданої води "справжніми" іонними рідинами, чи при певній концентрації "надлишкової" води вони набувають властивостей "звичайних" концентрованих водних розчинів. Для відповіді на це питання слід проаналізувати можливість застосування до досліджених систем теоретичної концепції про механізм міграції в низькотемпературних іонних рідинах, розвинутої Е. Ебботтом, яка заснована на аналізі експериментальних даних стосовно електропровідності та в'язкості рідких сумішей (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, Vol.6, p. 2502.).

Ебботт довів, що теорія вакансій може бути успішно застосована для інтерпретації експериментальних залежностей в'язкості та електропровідності низькотемпературних іонних рідин від різних факторів, тільки якщо припустити, що поведінка таких систем схожа на поведінку класичних нескінченно розбавлених розчинів електролітів. У цьому контексті важливо зазначити, що концентрації вакансій у низькотемпературних іонних рідинах, як

правило, надзвичайно мала. Тоді для молярної електропровідності низькотемпературних іонних рідин можна записати наступний вираз:

$$\lambda = \frac{\chi}{\rho/M} = \frac{z^2 e_0 F}{6\pi\eta} (R_+^{-1} + R_-^{-1}) \quad (2)$$

З аналізу рівняння (2) випливають наступні висновки. По-перше, молярна електропровідність низькотемпературних іонних рідин не залежить безпосередньо від концентрації іонних компонентів у системі. Вплив концентрації на молярну електропровідність проявляється тільки опосередковано через відповідні зміни густини, середньої молярної маси, в'язкості розчину та розміру іонів. По-друге, рівняння (2) є теоретичним обґрунтуванням добре відомого експериментального спостереження, відповідно до якого практично всі DES підкорюються правилу Вальдена-Писаржевського. Відомо, що це правило первісно було запропоновано для пояснення впливу природи розчинника на граничну рухливість іонів (тобто, точно кажучи, у рівняння Вальдена-Писаржевського, на відміну від формули (2), повинна входити величина λ° , а не λ).

На рис. 4 наведені залежності логарифму молярної електропровідності від логарифму плинності (оберненої в'язкості) для досліджених рідких систем, що містять хром(III) хлорид, холін хлорид і воду. 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 (2) (коефіцієнт лінійної регресії 0,98). При цьому тангенс кута нахилу цієї залежності близький до одиниці (1,05), що тривіально випливає з рівняння (2) і притаманно для надзвичайно широкого

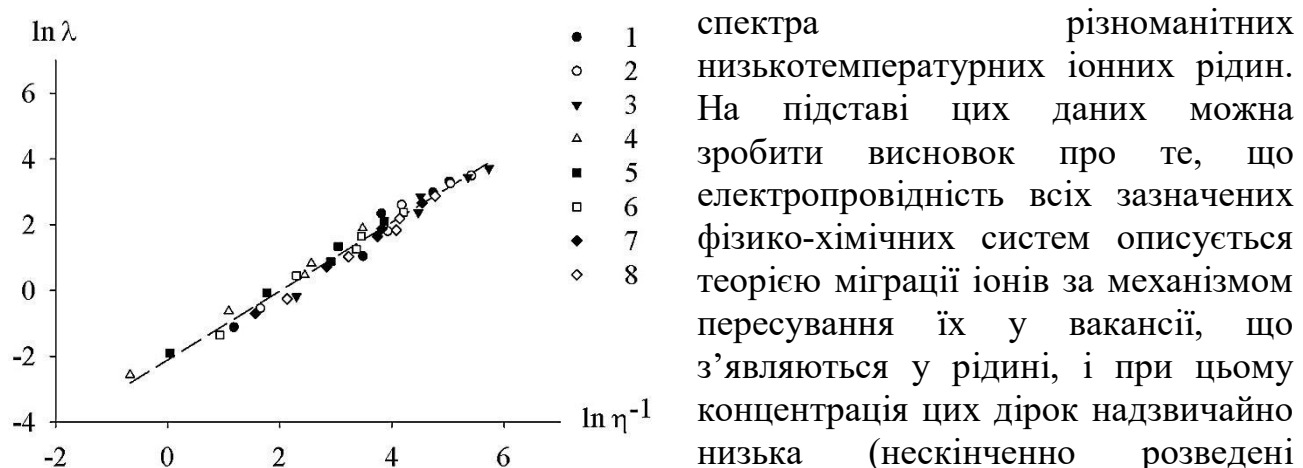


Рис. 4 – Залежність логарифму молярної електропровідності від логарифму плинності для сумішей складу $0,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (1-3) та $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (4-8), де температура має значення 1, 6 – 60°C ; 2, 7 – 70°C ; 3, 8 – 80°C ; 4 – 40°C ;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

У четвертому розділі охарактеризовані природа електродних процесів, що відбуваються при електроосадженні хрому з DES, вплив складу електроліту і режимів електролізу на вихід за струмом електроосадження хрому, хімічний

склад покриттів, морфологію їх поверхні та мікроструктуру.

На рис. 5 наведені циклічні вольтамперограми у сумішах складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$. Плато граничного струму на катодному скані при $-0,5 \dots -0,8$ В відповідає відновленню іонів Cr(III) до Cr(II) . При подальшому зсуві потенціалу у катодний бік спостерігається практично експоненційне зростання струму. При цьому на катоді

в цьому діапазоні потенціалів відбувається утворення хромового осаду (спостерігається візуально і підтверджується даними енергодисперсійного рентгенівського аналізу). Окрім того, на цій ділянці потенціалів починає виділятися газоподібний водень. Після змінення напрямку сканування потенціалу (у анодний бік) на катодних ділянках вольтамперних кривих формуються "петлі", що, як відомо, характерне для процесів електроосадження з утворенням на поверхні зародків металічної фази.

Також 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, осажденного під час катодної розгортки, та з окисненням іонів Cr(II) до Cr(III) , відповідно. 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, процес електроосадження хрому є ступінчастим: на першій стадії іони Cr(III) відновлюються до Cr(II) , а потім при розряді інтермедіатів – іонів Cr(II) – утворюється металічний хром.

Результати локального енергодисперсійного рентгенівського аналізу отриманих покриттів показали, що вони, головним чином, складаються з Хрому ($\sim 80\%$), також виявлено інші елементи, і серед них є Карбон. Таким чином, в даному випадку утворюються хром-карбоніві гальваноосади, що, як правило, є притаманним для електролітів хромування, які додатково містять органічні компоненти. Рентгеноструктурний аналіз показав, що утворюються покриття хром-карбон з аморфною структурою. Після відпалу при $t = 500^\circ\text{C}$ в структурі утворюються кристалічні карбіди хрому Cr_2C_6 .

Зростання вмісту води у системі має своїм наслідком суттєве зниження виходу за струмом (ВС) реакції електроосадження хрому (рис. 6). Напевне, введення додаткової води збільшує концентрацію донорів протонів у системі, а, отже, і швидкість парціальної реакції виділення водню, що призводить до спостережуваного різкого падіння виходу за струмом процесу електроосадження металевих покриттів.

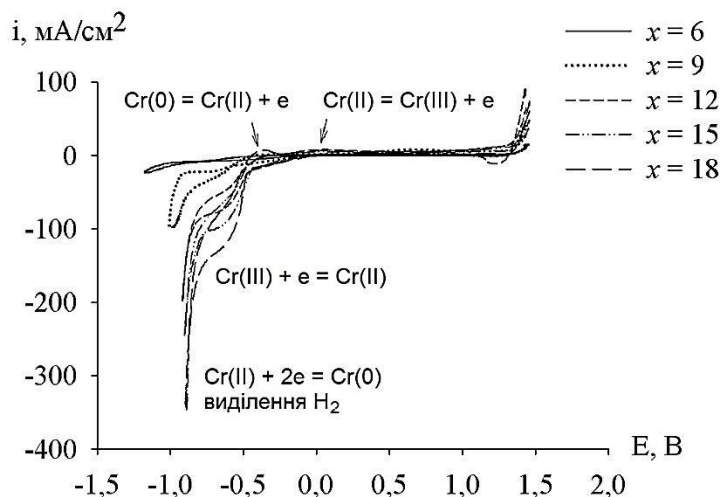


Рис. 5 – Циклічні вольтамперограми отримані при 70°C на Pt-електроді в низькотемпературних евтектичних розчинниках складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с

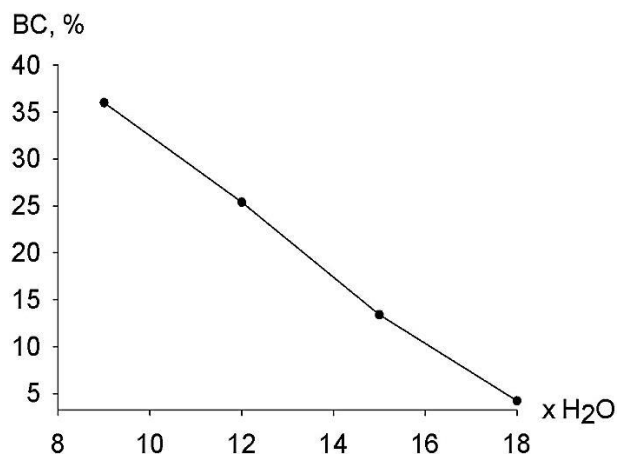


Рис. 6 – Вплив води на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ ($i = 3 \text{ A/дм}^2$, $t = 40^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ хв}$)

води, температури та густини струму. Однак, з електролітів складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ осаджуються візуально більш світлі, блискучі, добре зчеплені з основою покриття. Тому цей склад був обраний для подальших досліджень. Враховуючи вплив вмісту води, з одного боку, на підвищення електропровідності системи, а, з іншого боку, на різке падіння виходу за струмом реакції осадження хрому та погіршення зовнішнього вигляду осадів, електроосадження покриттів доцільно проводити при певному "проміжному" вмісті води ($x = 15$).

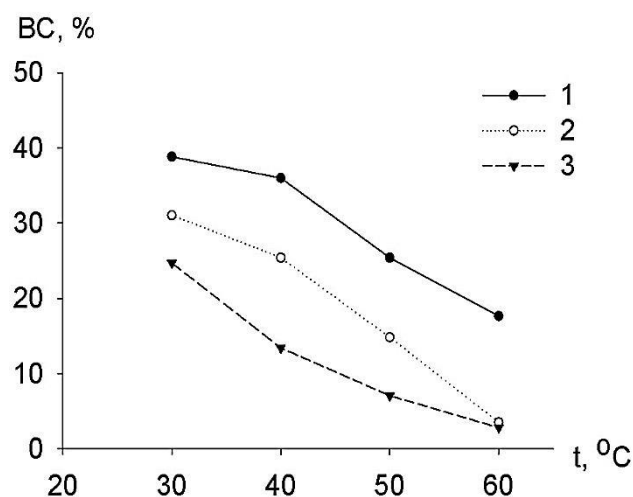


Рис. 7 – Вплив температури на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$, де $x = 9$ (1), $x = 12$ (2), $x = 15$ (3); $i = 3 \text{ A/дм}^2$, $\tau = 20 \text{ хв}$

Значення виходу за струмом реакції електроосадження хрому зростає при зниженні температури електроліту (рис. 7) та підвищенні густини катодного струму (рис. 8). Електроосадження світлих і однорідних покриттів без "підгарів" із задовільним значенням ВС доцільно проводити при температурі електроліту $40\text{--}50^\circ\text{C}$ за густин струму до $\sim 10 \text{ A/дм}^2$.

Для систем евтектичного складу були отримані аналогічні залежності виходу за струмом реакції електроосадження хрому від вмісту

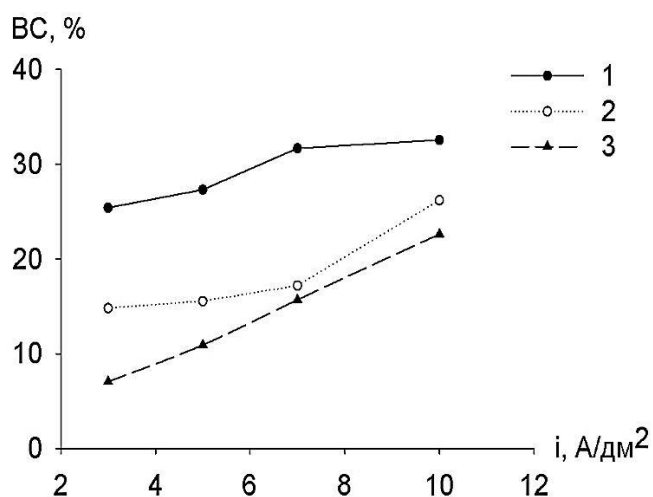
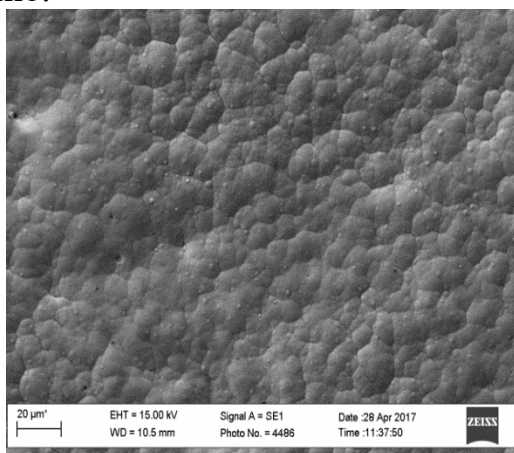


Рис. 8 – Вплив катодної густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження хрому з електролітів складу $2,5\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$, де $x = 9$ (1), $x = 12$ (2), $x = 15$ (3); $t = 50^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ хв}$

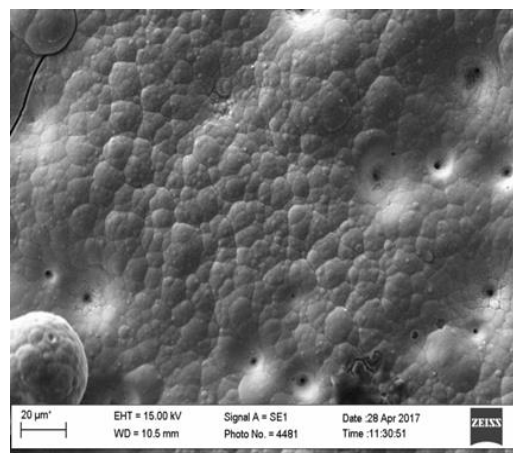
Слід зазначити, що виходи за струмом реакції електроосадження хрому значно вищі у порівнянні з "традиційними" (водними) електролітами хромування. Окрім того, з іонних рідин дослідженого складу можливе отримання товстошарових покриттів (з товщиною декілька десятків

мікрометрів), що є суттєвою перевагою над водними електролітами хромування.

Поверхня отриманих осадів утворена зі сфероїдів, що зростаються, діаметр яких знаходиться у межах приблизно від декількох до 10–20 мікрометрів (рис. 9). При збільшенні густини струму дещо зростає середній розмір сфероїдів на поверхні (рис. 9 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). При більшій густині струму, а, отже, при більшій товщині покриття, на поверхні виникають кратероподібні западини, напевне, унаслідок, тимчасової затримки пухирців водню.



а



б

Рис. 9 – SEM-зображення покриттів, отриманих з електроліту складу $2,5\text{CrCl}_3:1\text{CrCl}_3:15\text{H}_2\text{O}$ при температурі 40°C та різних густинах струму: а – 7 А/дм^2 , б – 10 А/дм^2 , тривалість осадження 20 хв

Мікротвердість отриманих гальваноосадів становить $550\text{--}670\text{ кг/мм}^2$, що є прийнятним для багатьох практичних застосувань.

У п'ятому розділі охарактеризовані захисна здатність та корозійні властивості досліджених хром-карбоневих покриттів.

Ці величини визначалися за допомогою методів лінійної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу. З поляризаційних кривих анодного розчинення сталеві основи через наскрізні пори покриття у агресивному середовищі $0,1\text{ н. Na}_2\text{SO}_4$ (рН 3) була оцінена захисна здатність покриттів (табл. 1). Видно, що максимальна захисна здатність (98%) досягається при товщині покриття 5 мкм.

Таблиця 1

Ступінь захисту хромових покриттів різної товщини

Діаграми Найквіста для осадів, отриманих з електроліту хромування на основі DES, показані на рис. 10. Для порівняння також наведені спектри імпедансу сталеві основи без покриття. Залежність, отримана для сталі, виглядає як викривлене

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

(стиснене)

півколо.

Детальний

розгляд діаграм Найквіста для хромових осадів виявляє, що спектри імпедансу складаються з двох стиснених півкіл для кожного зразка гальваноосадів, ці півкола майже накладаються одне на одне. Така поведінка пов'язана із протіканням двох спільних корозійних реакцій (анодне розчинення хромового покриття і розчинення сталевих основи крізь пори у покритті), швидкість кожної з яких контролюється стадією перенесення заряду на неоднорідній електродній поверхні.

Для того, щоб інтерпретувати отримані результати була розроблена електрична еквівалентна схема (рис. 11). Ця еквівалентна схема включає наступні елементи: омичний опір розчину (R_s); поляризаційні опори реакцій розчинення хрому (R_c) і розчинення сталевих основи крізь пори (R_p); елементи сталої фази, що характеризують поверхні поділу фаз "хромовий осад/розчин" (CPE_c) та "сталеві основа в порах осаду/розчин" (CPE_p).

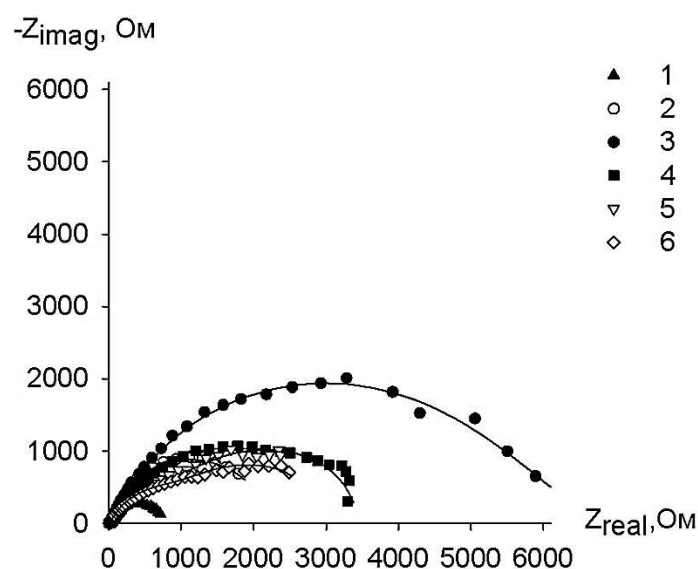


Рис. 10 – Діаграми Найквіста для сталевих зразків з хромовими гальваноосадами різної товщини 1 – сталь, 2 – 2,5 мкм, 3 – 5 мкм, 4 – 10 мкм, 5 – 15 мкм, 6 – 20 мкм. Площа кожного із зразків становила 1 см²

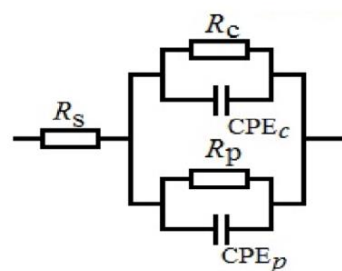


Рис. 11 – Еквівалентна електрична схема для моделювання реакцій на межі поділу електрод/розчин

Як впливає з даних, наведених у табл. 2, максимальний поляризаційний опір електрохімічного розчинення хрому спостерігається при товщині осаду 5 мкм, що відповідає найвищій корозійній стійкості. При меншій або більшій товщині поляризаційний опір помітно знижується. Змінення величин R_c добре корелюють із відповідними змінами значення n . Відомо, що чим нижче параметр n , тим більшою є ступінь енергетичної та геометричної неоднорідності і шорсткості поверхні електрода. Величина Q_c пов'язана із площею електродної поверхні, доступної для протікання електрохімічної реакції. З отриманих даних виходить, що найменша площа поверхні відповідає Cr покриттю з товщиною 5 мкм. Таким чином, найбільш однорідна та найменш розвинута хромові електродна поверхня відповідає найвищій корозійній стійкості та захисній здатності.

Розраховані параметри електрохімічного імпедансу процесу корозії хромових покриттів та сталевій основі

Товщина хромового осаду, мкм	R_s , Ом	Характеристики корозії хромових покриттів			Характеристики корозії сталевій основі через пори покриття		
		R_c , Ом см^2	$Q_c \cdot 10^6$, Ом $^{-1}$ с n см^{-2}	n_c	R_p , Ом см^2	$Q_p \cdot 10^3$, Ом $^{-1}$ с n см^{-2}	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

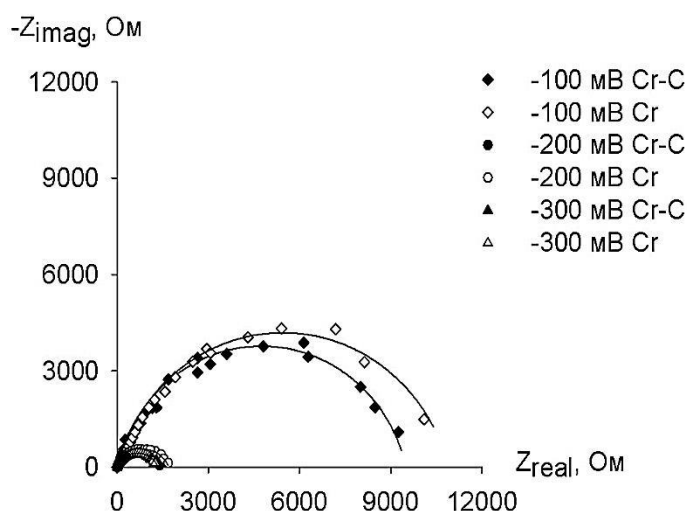


Рис. 12 – Діаграми Найквіста для РЕВ, що відбувається на електродах при різних перенапругах виділення водню в 1 М NaOH

Як 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 мікроефектів в осаді зростає і ступінь захисту передбачувано знижується.

У шостому розділі оцінені електрокаталітичні властивості хром-карбонівих покриттів стосовно реакції електровиділення водню (РЕВ) у кислому та лужному середовищах.

Електрокаталітичні властивості хром-карбонівих гальваноосадів стосовно реакції електровиділення водню вивчалися за допомогою методів лінійної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу. З отриманих поляризаційних залежностей випливає, що перенапруга виділення водню на покриттях Cr-C з досліджених електролітів помітно нижче, ніж на Cr покриттях у 1 М NaOH та 0,5 М H₂SO₄ середовищах.

На рис. 12 представлені діаграми Найквіста, отримані для реакції електровиділення водню на електроосаджених Cr і Cr-C покриттях в 1 М розчині NaOH. Отримані годографи мають 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). Розраховані значення показника n в елементі постійної фази нижчі за одиницю, що свідчить про помітну енергетичну та геометричну неоднорідність поверхні Cr та Cr-C покриттів (табл. 3). Що стосується порівняння величин n для Cr і Cr-C покриттів за інших однакових умов, то можна вважати, що вони в першому наближенні істотно не відрізняються.

Таблиця 3

Розраховані електрохімічні параметри імпедансу для реакції електровиділення водню для Cr та Cr-C покриттів в 1 М NaOH

Тип покриття	η , мВ	R_s , Ом	R_{ct} , кОм·см ²	$Q \cdot 10^6$, Ом ¹ ·с ⁿ ·см ⁻²	n
Cr (з електроліту на основі 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 на основі 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

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 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 реакції електровиділення водню у порівнянні з Cr покриттями.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у низькотемпературних евтектичних іонних рідинах, що містять CrCl_3 , ChCl і H_2O у молярних співвідношеннях 1:0,5:х та 1:2,5:х, відповідно, (х = 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 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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 [Text] / L. S. Bobrova, F. I. Danilov, V. S. Protsenko // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 223. – P.48-53.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, електроосадження покриттів, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

8. Protsenko, V. S. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water [Text] / 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.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, електроосадження покриттів, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

9. Protsenko, V. S. Electrolytic deposition of hard chromium coatings from electrolyte based on deep eutectic solvent [Text] / 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.

Особистий внесок здобувача: визначення в'язкості іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, електроосадження покриттів, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з DES, що містять хром(III) хлориду і холін хлориду, проведення вольтамперометричних та імпедансометричних досліджень, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження Cr та Cr-Спокриттів, проведення вольтамперометричних та імпедансометричних досліджень, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

13. Проценко, В. Низькотемпературні евтектичні суміші: фізико-хімічні властивості та використання для електроосадження металевих покриттів [Текст] / В. Проценко, А. Кітик, **Л. Боброва**, Д. Шайдеров, Ф. Данилов // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. (Київ, 21-23 листопада 2016 р.). – Київ: НУХТ, 2016. – С. 34-35.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, електроосадження покриттів, підготовка тез доповіді.

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

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, електроосадження покриттів, підготовка тез доповіді.

15. **Боброва, Л. С.** Електроосадження хромових покриттів з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду [Текст] / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів (ТАСХ-2017): матеріали I Всеукр. наук. конф. (Дніпро, 10 квітня 2017 р.). – Дніпро: "Середняк Т.К.", 2017. – С. 121-123.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, підготовка тез доповіді.

16. **Боброва, Л. С.** Електроосадження хрому з низькотемпературних евтектичних розплавів на основі холін хлориду та хром(III) хлориду [Текст] / Л. С. Боброва, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Хімія та сучасні технології: тези доповідей VIII Міжнародн. наук.-техн. конф. Том II (Дніпро, 26-28 квітня 2017 р.). – Дніпро, 2017. – С. 52.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з іонних рідин, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид, підготовка тез доповіді.

17. Проценко, В. С. Електроосадження покриттів хромом з електролітів, приготованих на основі низькотемпературного евтектичного розчинника [Текст] / В. С. Проценко, **Л. С. Боброва**, Д. Є. Голубцов // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів (ТАСХ-2018): матеріали II Всеукр. наук. конф. (Дніпро, 10 квітня 2018 р.). – Дніпро: "Середняк Т.К.", 2018. – С. 80-81.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, підготовка тез доповіді.

18. **Bobrova, L.** Electrodeposition of chromium-carbon coatings using electrolyte on the basis of deep eutectic solvents / L. Bobrova, D. Holubtsov [Text] // Прикладні аспекти електрохімічного аналізу: збірник наук. праць VIII Укр. з'їзд з електрохімії та VI Наук.-практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених (Львів, 4-7 червня 2018 р.). – Львів, 2018. – С. 260-262.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з іонних рідин на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, підготовка тез доповіді.

19. **Боброва, Л.** Электроосаждение хромовых покрытий из низкотемпературных эвтектических растворителей на основе ионов 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.

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з DES на основі хром(III) хлориду і холін хлориду, підготовка тез доповіді.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів з DES, що містять хром(III) хлорид і холін хлорид, проведення вольтамперометричних та імпедансометричних досліджень, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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.

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

Встановлено, що у низькотемпературних евтектичних іонних рідинах, що містять Cr(III), зростання кількості води приводить до зменшення густини, поверхневого натягу, в'язкості та підвищення електропровідності. Показано, що у досліджених DES одночасно зі ступінчастим розрядом іонів 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.%. Виявлено, що введення води приводить до різкого падіння виходу за струмом реакції осадження хрому та погіршення зовнішнього вигляду осадів. 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. Виявлені електрокаталітичні властивості хром-карбонівих покриттів стосовно реакції електровиділення водню у лужному та кислому середовищах.

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

АННОТАЦИЯ

Боброва Л. С. Электроосаждение хрома из ионных жидкостей, содержащих хлорид хрома(III) и хлорид холина. – Квалификационная научная работа на правах рукописи. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 "Электрохимия" (102 – Химия). – ДВУЗ УГХТУ, Днепр, 2019.

Диссертация посвящена установлению основных закономерностей электроосаждения хромовых покрытий из ионных жидкостей – низкотемпературных эвтектических растворителей на основе соединений Cr(III).

В работе исследовано влияние добавок воды в низкотемпературных ионных жидкостях, содержащих хлорид хрома(III), хлорид холина и воду в молярных соотношениях 1: 0,5: х и 1: 2,5: х, соответственно, (где х = 6, 9, 12, 15 или 18), на их основные физико-химические свойства (плотность, поверхностное натяжение, вязкость и электропроводность) в интервале температур от 25 до 80°C. Показано, что смеси на основе ChCl и CrCl₃

указанного состава являются ионными жидкостями, а не концентрированными водными растворами.

Показано, что совместно со ступенчатым разрядом ионов Cr(III) (с образованием промежуточных – соединений Cr(II)) на катоде происходит электрохимическое выделение водорода, а также внедрение углерода в гальванопокрытие за счет химической деструкции органических компонентов электролита, адсорбированных на поверхности электрода. В результате на катоде формируются рентгеноаморфные хром-углеродные покрытия с содержанием хрома ~ 80 мас.%. Показано, что температура и плотность тока электроосаждения почти не влияет на состав хром-углеродных покрытий.

Установлено, что выход по току реакции электроосаждения хрома из электролитов на основе низкотемпературного эвтектического растворителя возрастает при повышении плотности тока и снижении температуры электролита, в зависимости от условий проведения электролиза выход по току может достигать до $\sim 40\%$ и выше, что существенно больше по сравнению с традиционными электролитами хромирования на основе соединений Cr(VI) .

Выход по току реакции осаждения хрома практически не снижается при электролизе, и возможно осаждение высококачественных толстослойных покрытий (с толщиной несколько десятков микрон) с удовлетворительной адгезией к подложке. Эта особенность является существенным преимуществом исследованных систем над большинством водных электролитов хромирования на основе Cr(III) , из которых осаждаются только слои хрома небольшой толщины (до нескольких микрон).

Выявлено, что добавление воды к исследованным ионным жидкостям, с одной стороны, положительно влияет на повышение электропроводности системы, а, с другой стороны, приводит к резкому падению выхода по току реакции осаждения хрома и ухудшению внешнего вида осадков. Поэтому электроосаждение покрытий целесообразно проводить при определенном "промежуточном" содержании воды ($x = 15$). При этом для получения высококачественных блестящих осадков хрома более целесообразно использовать соотношение между хлоридом холина и хлоридом хрома(III) ($2,5\text{ChCl} : 1\text{CrCl}_3$), отклоняющееся от эвтектического.

Полученные гальванопокрытия – равномерные, светлые со сфероидным типом морфологии поверхности. Для них характерна удовлетворительная адгезия к подложке, а микротвёрдость составляет $550\text{--}670$ кг/мм².

Определено, что защитные свойства меняются при повышении толщины осадка немонотонно. Наибольшую степень защиты покрытия имеют с толщиной 5 мкм (степень защиты 98%). При дальнейшем росте толщины осадка его защитные свойства снижаются в результате увеличения количества поверхностных микродефектов.

Показано, что хром-углеродные покрытия, полученные из исследованных электролитов на основе DES, проявляют электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в щелочной и кислой водных средах. При этом механизм электродного процесса остается неизменным (скорость определяющей является стадия переноса заряда). Определено, что

улучшение каталитических свойств Cr-C покрытий связано с истинным электрокаталитическим эффектом, а не с увеличением площади поверхности электрода.

Ключевые слова: электроосаждение, хром, хром-углеродные покрытия, хлорид холина, хлорид хрома(III), ионные жидкости, низкотемпературные эвтектические растворители, функциональные свойства.

SUMMARY

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 specialty 02.00.05 "Electrochemistry" (102 – Chemistry). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2019.

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

It was established that increasing the amount of water in low-temperature ionic liquids containing CrCl_3 , ChCl and H_2O in the molar ratios of 1:0.5:x and 1:2.5:x respectively (where $x = 6, 9, 12, 15$ or 18) resulted in a decrease in density, surface tension and viscosity and an increase in conductivity.

It was stated that the stepwise electroreduction of Cr(III) ions (with the formation of intermediates – compounds of Cr(II)) was 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. It was determined that the water addition resulted in a sharp drop of the current efficiency of chromium electrodeposition and the deterioration of the surface appearance of coatings.

An increased resistance to the anodic dissolution and corrosion of chromium-carbon coatings deposited from an electrolyte based on DES was established. It was shown that the protective ability of the coatings did not monotonically depend on the thickness of the coating.

It was stated that the chromium-carbon coatings obtained from the electrolytes based on DES exhibited enhanced electrocatalytic properties towards the hydrogen evolution reaction in alkaline and acidic aqueous media.

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