

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

ШАЙДЕРОВ ДЕНИС АРТУРОВИЧ

УДК 544.65:621.357

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ ТА КОМПОЗИТІВ З ЕЛЕКТРОЛІТІВ
НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ
РОЗЧИННИКІВ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дніпро – 2021

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, заслужений діяч науки і техніки України
Данилов Фелікс Йосипович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»,
директор НДІ Гальванохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший дослідник
Єрмоленко Ірина Юріївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
доцент кафедри фізичної хімії

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

Захист дисертації відбудеться «___» _____ 2021 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 «___» _____ 2021 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

Т. Є. Бутиріна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

В останній час для електроосадження ряду металів у якості електролітів були використані іонні рідини, які мають надзвичайно низький тиск парів, високу іонну провідність та хімічну і термічну стабільність.

Різновидом іонних рідин є низькотемпературні евтектичні розчинники, що утворені евтектичними сумішами певних неорганічних і органічних сполук. До основних переваг таких систем слід віднести екологічну безпеку, дешевизну та легку доступність, високу розчинність оксидів й солей багатьох металів, нечутливість до атмосферної вологи, нелеткість та нетоксичність.

Одними з найпоширеніших покриттів, що застосовуються в гальванотехніці у якості захисно-декоративних та функціональних, є нікелеві покриття.

Незважаючи на значну кількість досліджень, присвячених електроосадженню нікелю з таких систем, фізико-хімічні властивості електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників, закономірності електроосадження з них нікелевих і композиційних покриттів на основі нікелю та властивості отриманих гальваноосадів є недостатньо вивченими. Тому робота, яка присвячена вивченню фізико-хімічних властивостей систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників та встановленню основних закономірностей електрохімічного синтезу нікелевих гальванопокриттів та композитів на основі нікелю з таких електролітів, безумовно, є актуальною і своєчасною.

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.); "Високоєфективна анодна обробка біорезистентних сплавів медичного призначення з використанням екологічних іонних рідин нового покоління", номер держреєстрації 0119U002001 (2019-2021 рр.); "Фундаментальні засади електрохімічного синтезу електрокаталізаторів з використанням новітнього типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників" (2021-2023 рр.).

Мета і задачі дослідження

Мета дослідження:

Встановлення фізико-хімічних властивостей електролітів на основі сумішей холін хлориду, етиленгліколю, нікель хлориду та води, а також основних закономірностей електроосадження з них нікелю та композитів на його основі.

Задачі дослідження:

– встановити вплив складу електроліту і температури на густину, в'язкість, поверхневий натяг та електропровідність сумішей; визначити особливості механізму перенесення заряду та маси в цих електролітах;

– встановити кінетичні закономірності електровідновлення іонів Ni(II) з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника; виявити вплив складу електроліту та режимів електролізу на вихід за струмом електроосадження нікелю, а також хімічний склад і морфологію поверхні нікелевих покриттів та композитів на основі нікелю; оцінити вплив гідродинамічних та електрохімічних умов електроосадження на вміст TiO₂ у композиційному покритті Ni/TiO₂;

– визначити мікроструктуру, фізико-механічні, корозійні та фотокаталітичні властивості отриманих нікелевих покриттів та композиційних покриттів Ni/TiO₂.

Об'єкт дослідження:

Електроосадження металевих нікелевих та композиційних покриттів з електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника, що містять іони Ni(II).

Предмет дослідження:

Фізико-хімічні властивості електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників, що складаються з нікель(II) хлориду гексагідрат, холін хлориду та води; кінетичні закономірності електровідновлення іонів Ni(II) з електроліту; корозійно-електрохімічні та фотокаталітичні характеристики нікелевих і композиційних покриттів Ni/TiO₂.

Методи дослідження:

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

Наукова новизна одержаних результатів

У роботі вперше отримано комплекс систематичних експериментальних даних про вплив різних факторів на фізико-хімічні характеристики електролітів та процес електроосадження нікелю та нанокompозитів Ni/TiO₂ з іонної рідини на основі нікель(II) хлориду, холін хлориду та етиленгліколю, що дозволило:

– встановити вплив концентрації Ni(II) та добавок води на фізико-хімічні властивості електролітів і довести, що у системах дослідженого складу при зміні концентрації компонентів зберігається дірковий механізм перенесення, притаманний іонним рідинам;

– виявити можливість отримання високоякісних компактних гальванічних осадів нікелю з низькотемпературного евтектичного розчинника;

– показати необоротний характер електрохімічного процесу електроосадження / електророзчинення Ni та встановити, що введення води до електроліту приводить до зниження швидкості перенесення заряду;

– виявити, що із досліджених систем можливе отримання товстошарових, блискучих та добре зчеплених з основою металевих осадів з високим виходом за струмом (~90-100%);

– встановити можливість отримання нанокомпозитних покриттів Ni/TiO₂ з низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline із вмістом дисперсної фази до 2,35 мас. %.

Практичне значення одержаних результатів

Встановлені умови електроосадження високоякісних товстошарових, корозійностійких, захисних та електрокаталітичних Ni покриттів та Ni/TiO₂ композитів можуть стати науковою основою екологічно безпечних та нових високоефективних гальванотехнологій.

Особистий внесок здобувача полягає у пошуку і аналізі наукової літератури за темою дисертації, 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. Даниловим Ф. Й., д.х.н., проф. Проценком В. С. та к.х.н., доц. Кітик А. А. Автор висловлює подяку н.с. Торопінку М. В. (ДВНЗ УДХТУ) за допомогу у синтезі та очищенні реактивів, д.т.н., с.н.с. 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 були представлені на VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин і ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, 2015 р.); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2016 р.); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і 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.).

Публікації

Наукові результати дисертації викладено у 13 друкованих роботах, серед них: 2 розділи у колективних монографіях; 6 статей у спеціалізованих наукових журналах, з яких 2 статті – у наукових фахових виданнях України, 4 статті – у провідних закордонних наукових фахових виданнях; 5 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (205 найменувань), двох додатків на 4 сторінках, містить 48 рисунків, 17 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 154 сторінки, з яких 141 сторінка основного тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі 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. Виконано аналіз робіт, присвячених закономірностям електроосадження нікелевих покриттів та наноконпозиційних покриттів (КЕП) з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DES).

У другому розділі наведено опис матеріалів, методик досліджень і вимірювальної апаратури. Електрохімічні дослідження (вольтамперометрія, електродний імпеданс) здійснювали за допомогою керованого комп'ютером потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry, США). Густина низькотемпературних евтектичних розчинників вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл, в'язкість – віскозиметром ВПЖ-3. Поверхневий натяг визначали методом Вільгельмі з використанням аналітичних вагів Vibra HT-120 (Shinko Denshi, Японія) і платинової пластини. Морфологію поверхні нікелевих покриттів та КЕП досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JSM-360 та Zeiss EVO 40XVP, відповідно. Аналіз хімічного складу покриттів виконували методом енергорозсіювального рентгенівського аналізу (EDX, Oxford INCA Energy 350). Склад наноконпозиційних покриттів Ni-TiO₂ визначали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу (спектрометр "SPRUT"). Рентгенодифракційний аналіз (XRD) нікелевих покриттів проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра Shimadzu XRD6000 (Japan), забезпеченого Cu-K_α джерелом випромінювання. Рентгенодифракційний аналіз наноконполітів Ni-TiO₂ проводили дифрактометром DRON-3.0 у монохроматичному випромінюванні Co-K_α. Мікротвердість покриттів визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Фотокаталітичні властивості наноконполітів Ni/TiO₂ визначали за допомогою ультрафіолетової лампи ОУФБ-04 (180-275 нм).

Третій розділ присвячений вивченню основних фізико-хімічних властивостей електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника, що містить холін хлорид та етиленгліколь (ethaline).

Досліджено вплив вмісту води на фізико-хімічні властивості (густина, в'язкість, питому електропровідність, поверхневий натяг і рН) рідких сумішей, що містять холін хлорид, етиленгліколь, нікель хлорид і воду в молярному

співвідношенні 1:2:1: x (де x дорівнював 6, 9, 12 або 18; x показує загальний вміст води) за температур від 25 до 80°C.

Значення густини для систем з різною кількістю води (x) при 25°C знаходяться в інтервалі 1,243–1,368 г/см³. Збільшення кількості води приводить до зниження густини систем. Значення густини в залежності від температури

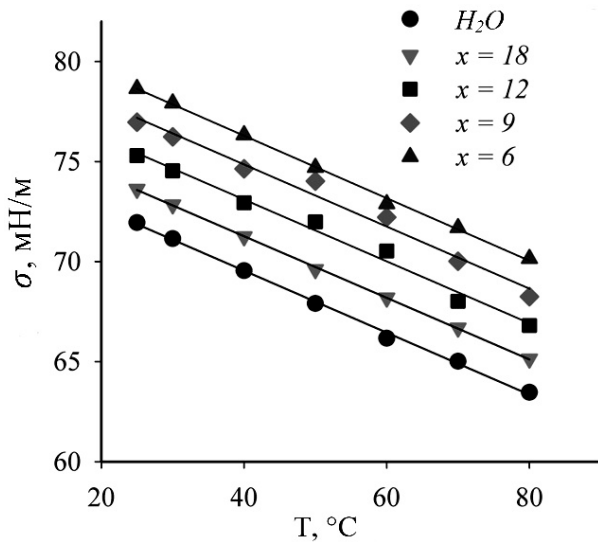


Рис. 1 – Залежність поверхневого натягу (σ) сумішей ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та чистої води від температури (T).

$\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ більші, ніж у води. Зі збільшенням вмісту води в електроліті поверхневий натяг наближається до значень, характерних для води.

Величина поверхневого натягу дозволяє визначити середній розмір вакансій (дірок), що утворюються в їх об'ємі відповідно до теорії дірок, що використовується для опису перенесення маси і заряду у іонних рідинах. Згідно з цією теорією, іонні рідини містять певні пустоти (вакансії або дірки), що утворюються внаслідок термічних флуктуацій локальної густини і мають різний розмір. Дірки мають випадкові розташування та розміри. 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. Відповідно до даної теорії справедливим є наступний вираз:

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

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

Рівняння (1) дозволяє оцінити середні розміри дірок для рідких сумішей ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ з різним вмістом води і при різних температурах (табл. 1). Зростання температури і вмісту води приводять до збільшення середнього радіусу дірок.

мають низхідний характер, що є типовим, оскільки підвищення температури приводить до збільшення рухливості молекул DES і, відповідно, відбувається термічне розширення об'єму рідини. Густина систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, помітно вище, ніж у чистого ethaline (1,12 г/см³ при 25°C).

Експериментальні результати (рис. 1) температурних залежностей поверхневого натягу вказують на низхідний лінійний характер. Отримані значення поверхневого натягу для сумішей ethaline +

Таблиця 1 - Обчислені значення середніх розмірів дірок в залежності від вмісту води та температури в суміші ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Вміст води (x)	$\langle r \rangle \cdot 10^{10}, \text{ м}$						
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
6	1,21	1,22	1,26	1,29	1,33	1,36	1,39
9	1,22	1,24	1,27	1,30	1,33	1,37	1,41
12	1,23	1,25	1,29	1,31	1,35	1,39	1,43
18	1,25	1,27	1,30	1,34	1,37	1,41	1,44

В'язкість систем зменшувалася з підвищенням температури (рис 2, а). Додавання H_2O приводило до зниження в'язкості рідких сумішей. Слід зауважити, що зниження в'язкості з температурою особливо виражене при відносно низькому вмісті води ($x = 6$ або 9).

Питома електропровідність усіх досліджуваних рідких сумішей зростає зі збільшенням температури і вмісту води (рис. 2, б).

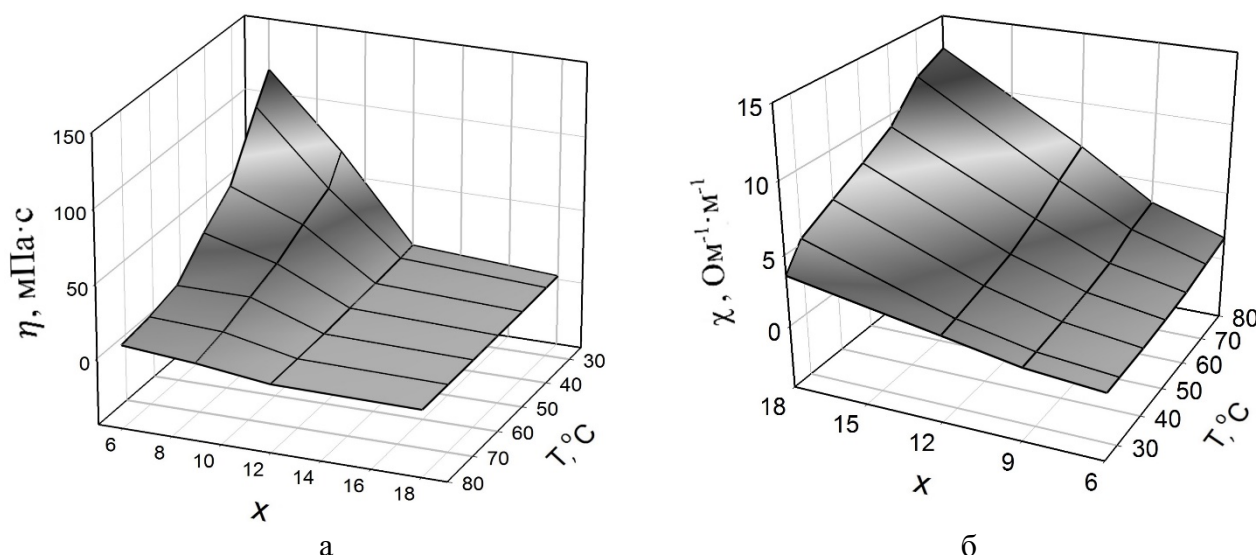


Рис. 2 – Залежності в'язкості (η) (а) та питомої електропровідності (χ) (б) від температури та вмісту води (x)

Температурні залежності в'язкості та питомої електропровідності добре підкорюються рівнянню Арреніуса. Значення енергії активації в'язкої течії та електропровідності зменшуються зі збільшенням вмісту води у рідкій суміші (в межах 18-39 кДж/моль).

Було досліджено вплив концентрації Ni(II) (в інтервалах варіюваних концентрації 0,1–1,0 моль/дм³) на фізико-хімічні властивості рідких розчинів на основі ethaline.

Значення густини при 25°C знаходяться в інтервалі 1,127-1,209 г/см³ для систем з різною концентрацією Ni(II) . Збільшення концентрації Ni(II) до 1,0 моль/дм³ впливає на помітне зростання густини систем на основі ethaline. Значення густини в залежності від температури мають низхідний характер, що є типовим.

Збільшення концентрації Ni(II) в розчині приводить до збільшення поверхневого натягу (рис. 3). Спостерігаються тривіальні лінійні залежності між поверхневим натягом досліджуваних систем та температурою.

Експериментальні дані щодо зміни поверхневого натягу в залежності від вмісту Ni(II) добре узгоджуються з даними щодо зміни густин. Поверхневий

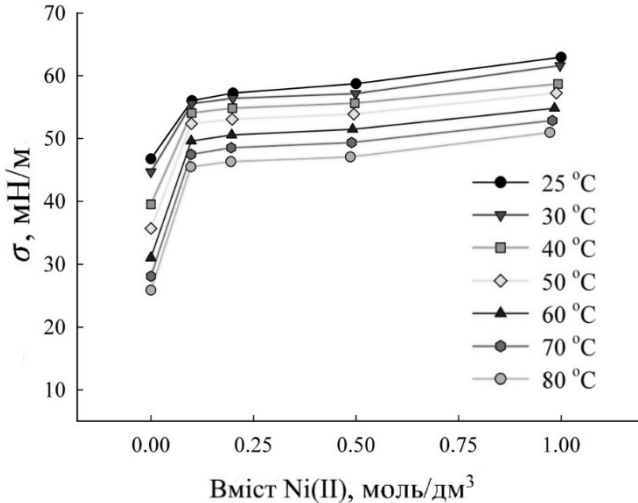


Рис. 3 – Залежності поверхневого натягу рідких розчинів, що містять ethaline та $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при різних температурах, від концентрації Ni(II)

натяг характеризує міцність когезійних сил між молекулами на поверхні. Посилення притягування молекул приводить до збільшення поверхневого натягу; одночасно посилення взаємодії між рідкими компонентами призводить до посилення міжмолекулярних зв'язків, що означає збільшення значень густини. Таким чином, отримані результати вказують на те, що збільшення концентрації Ni(II) в ethaline приводить до посилення взаємодії молекул та

іонів завдяки, ймовірно, комплексоутворенню іонів Ni(II) та утворення додаткових водневих зв'язків у іонній рідині.

В'язкість рідких сумішей зростає зі збільшенням концентрації Ni(II) , цей ефект особливо виражений при низьких температурах (рис 4, а). Підвищення температури приводить до зменшення в'язкості іонних рідин. Зростання вмісту $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ призводить до зменшення питомої електропровідності (рис 4, б). Встановлено, що температурні залежності питомої електропровідності мають постійну тенденцію до зростання зі збільшенням температури.

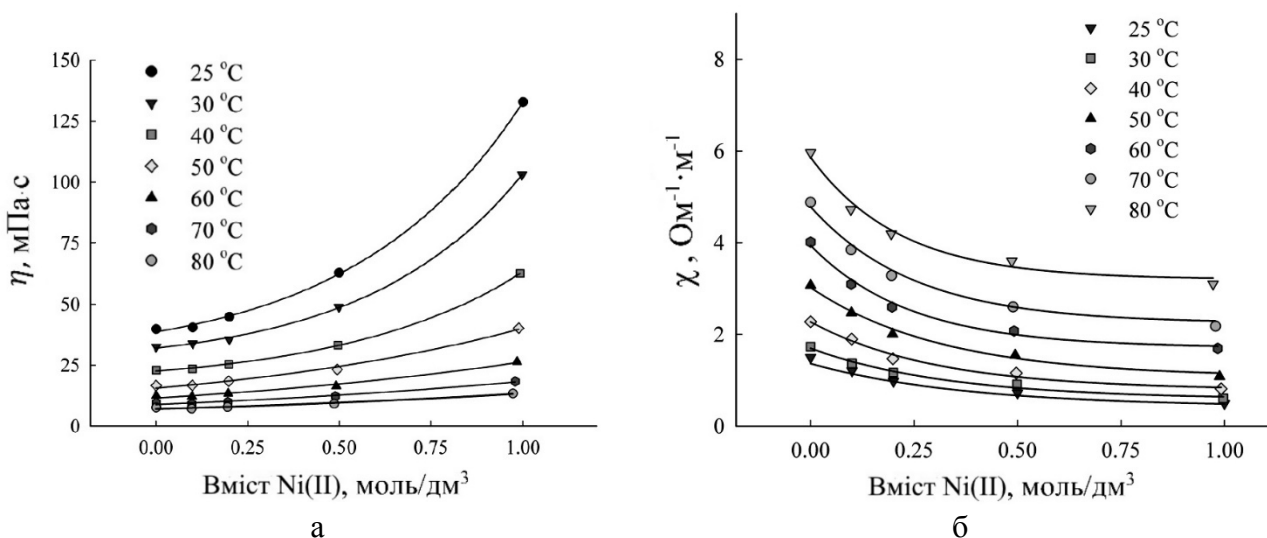


Рис. 4 – Залежності в'язкості (а) та питомої електропровідності (б) рідких розчинів, що містять ethaline і $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при різних температурах, від концентрації Ni(II)

Температурні залежності в'язкості та питомої електропровідності добре підкорюються рівнянню Арреніуса. Введення $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ethaline при найменшій концентрації (близько $0,1 \text{ моль/дм}^3$) дещо знижує енергії активації в'язкої течії та питомої електропровідності. Однак подальше зростання концентрації Ni(II) сприяє поступовому зростанню енергії активації (в межах 22-37 кДж/моль).

Дослідження впливу вмісту наночастинок TiO_2 (Degussa P 25, Evonik, Germany, розміром 25-30 нм) у дисперсній системі на основі ethaline з $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \text{ моль/дм}^3$) показали, що додавання TiO_2 призводить до підвищення в'язкості

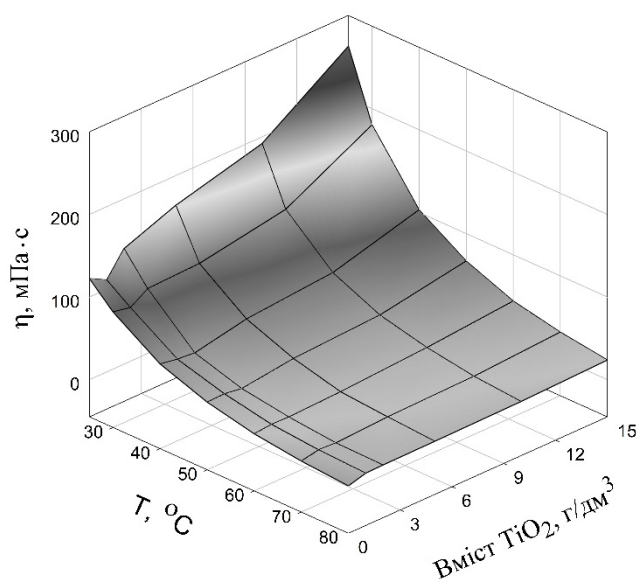


Рис. 5 – Залежність впливу температури (T) і вмісту наночастинок TiO_2 на в'язкість (η) дисперсної системи

рідких сумішей при низьких температурах (рис. 5). Але з підвищенням температури до 80°C в'язкість дисперсних систем майже не змінюється в залежності від концентрації TiO_2 . Додавання мінімальної кількості TiO_2 ($\sim$ до $1,0 \text{ г/дм}^3$) до досліджуваної системи приводить до помірного зниження в'язкості при 25°C . Але з подальшим збільшенням вмісту TiO_2 в'язкість суспензій прогнозовано зростає.

На основі седиментаційного аналізу розраховані середні радіуси наночастинок TiO_2 ($1,0 \text{ г/дм}^3$) переважної фракції у дисперсних системах з «чистим» ethaline та з вмістом $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \text{ моль/дм}^3$).

У дисперсній системі з «чистим» ethaline радіус частинок TiO_2 становить $6,12 \text{ мкм}$. Тоді як в системі ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \text{ моль/дм}^3$) майже вдвічі більше – $12,33 \text{ мкм}$, що свідчить про більш швидку коагуляцію дисперсної фази.

У четвертому розділі наведені кінетичні закономірності електровідновлення іонів Ni(II) з низькотемпературних евтектичних розчинників, що містять нікель хлорид та ethaline. Циклічні вольтамперограми, отримані на Ni електроді (рис. 6), для рідких сумішей (що містять ethaline, NiCl_2 та добавки води) показують, що реакції електроосадження / електророзчинення відбуваються як необоротний електрохімічний процес, а введення води зменшує швидкість перенесення заряду в реакції електроосадження Ni , що викликано індивідуальною адсорбцією молекул води на поверхні гідрофільного нікелю. Виявлено, що циклічні вольтамперограми, отримані в електролітах на основі ethaline, NiCl_2 та води, не підкорюються деяким загальним рівнянням для неускладнених необоротних електродних процесів у лінійній вольтамперометрії. Частково це пояснюється міграційним внеском у розчин без надлишку фонового електроліту.

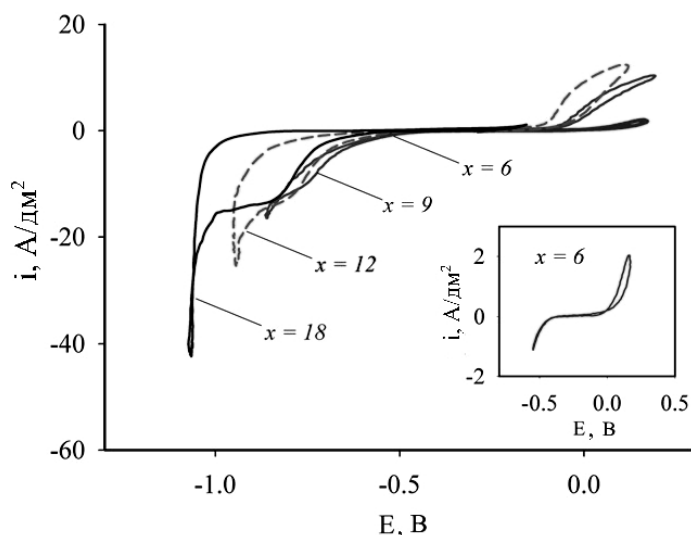


Рис. 6 – Циклічні вольтамперограми, отримані на нікелевому електроді в сумішах ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С. Швидкість розгортки потенціалу складає 40 мВ/с. На вставці: збільшений рисунок для системи з $x=6$

Однак основна причина спостережуваного відхилення полягає в тому, що класичні рівняння були отримані для сферичних частинок, які дифундують у безструктурному діелектрику або в середовищі, де розмір дифундуючих частинок значно більший, ніж молекул розчинника. Встановлено, що дифузія в іонних рідинах не підкорюється рівнянню Стокса-Ейнштейна, і характер міграції складових іонних рідин не може бути описаний «класичною» моделлю дифузії.

П'ятий розділ присвячений вивченню закономірностей

електроосадження Ni покриттів і нанокомпозитів Ni/TiO_2 з електроліту, що містить ethaline та нікель хлорид, та дослідженню їх властивостей.

Підвищення концентрації $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, температури та пониження густини струму (рис. 7) сприяє отриманню більш якісних і блискучих покриттів та дозволяє проводити електроосадження з виходом за струмом реакції електроосадження Ni близьким до 90–100%.

Встановлено, що введення додаткової води до суміші ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ сприяє отриманню високоякісних нанокристалічних нікелевих осадів.

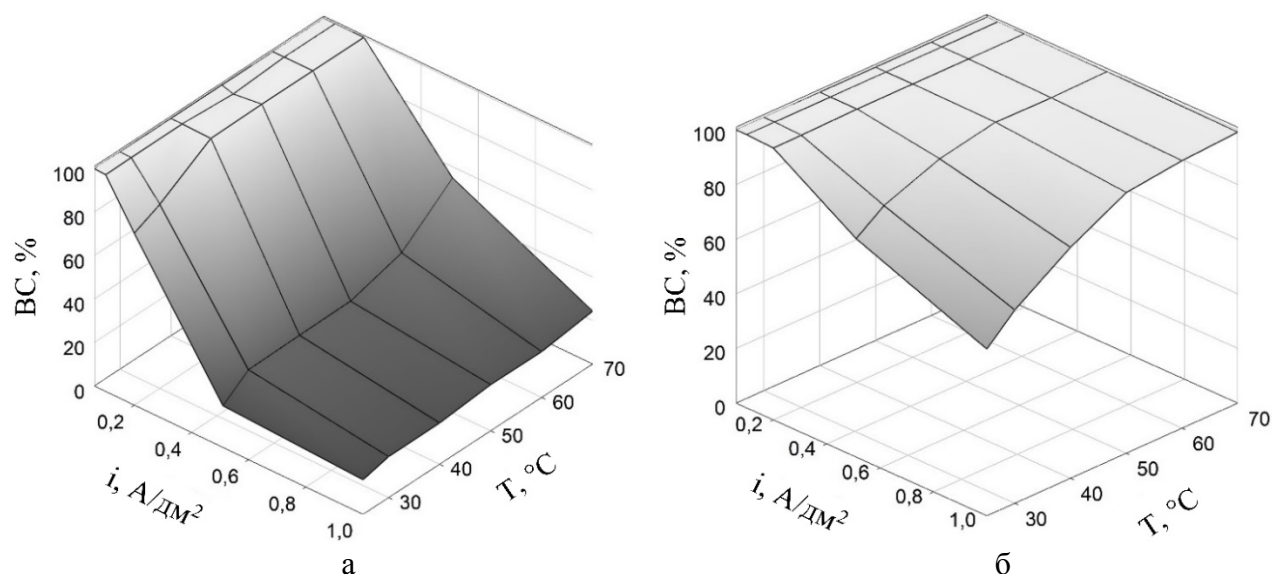


Рис. 7 – Вплив густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження нікелю для систем складу ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при концентраціях 0,5 М Ni(II) (а) і 1 М Ni(II) (б) за різних температур

Був досліджений вплив вмісту води в електроліті, що містить ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, на морфологію поверхні Ni-покриттів. На рис. 8 наведені кілька типових фотографій СЕМ Ni-покриттів, отриманих при температурі 30°C та густині струму 5 mA/cm^2 . Кристалічні зерна на поверхні осаду є напівсферичними. На представлених зображеннях добре видно, що введення додаткової води в електроліт приводить до згладжування поверхні (утворюються більш рівномірні осади з дрібнозернистою структурою). Хімічний аналіз покриттів показав, що поверхня складається переважно з нікелю (не менше 96% мас.) та містить сліди кисню і вуглецю. Введення води до електроліту не впливає на хімічний склад покриттів.

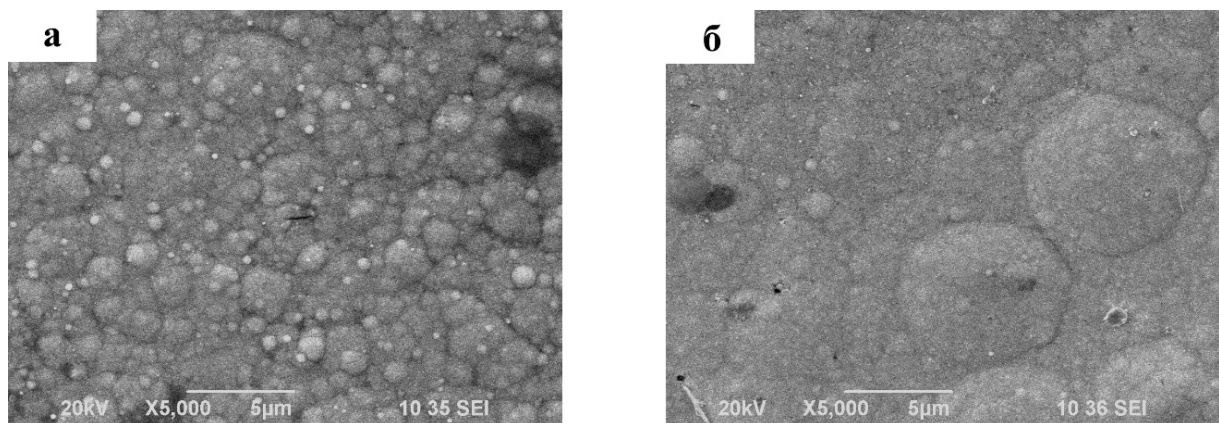


Рис. 8 – Фотографії СЕМ Ni-осадів з електроліту, що містить ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де $x=6$ (а), 12 (б). Усі покриття були осаджені при густині струму 5 mA/cm^2

Показано, що поверхні гальванічних осадів, отриманих з електроліту на основі ethaline та нікель хлориду, стають більш дрібнокристалічними при зростанні концентрації води. Електроосаджені нанокристалічні Ni-покриття мають гранецентровану кубічну решітку.

Встановлено, що введення води в електроліт на основі DES не призводить до погіршення експлуатаційних властивостей Ni покриттів. Мікротвердість підвищується при збільшенні вмісту води (в межах 424-503 $\text{kg}\cdot\text{mm}^2$). Для мікротвердості нанокристалічних Ni-покриттів спостерігається обернення ефекту Холла-Петча.

Вивчено закономірності електроосадження нанокомпозитів Ni/TiO_2 з електроліту на основі ethaline. Завдяки високій в'язкості і густини колоїдного електроліту забезпечується висока дисперсна стабільність в порівнянні з «традиційними» водними системами. Вміст дисперсної фази титан діоксиду в осаді залежить від концентрації його в електроліті, застосованої густини струму і швидкості перемішування; він може досягати 2,35 мас. %.

Вплив введення наночастинок TiO_2 у нікелеву матрицю на морфологію поверхні покриттів, електроосаджених з електроліту на основі ethaline, проілюстровано на рис. 9. При введенні в електроліт невеликої кількості TiO_2 (1-5 g/dm^3) на поверхні виникає велика кількість сфероїдів з розміром 2-10 μm (рис. 9 б-г). Слід відзначити, що структура поверхні стає більш рівномірною, коли концентрація TiO_2 досягає 10 g/dm^3 (рис. 9 г). Однак подальше збільшення

концентрації TiO_2 в електроліті призводить до огрубіння поверхневої структури, напевне, в результаті часткової агломерації частинок в електроліті.

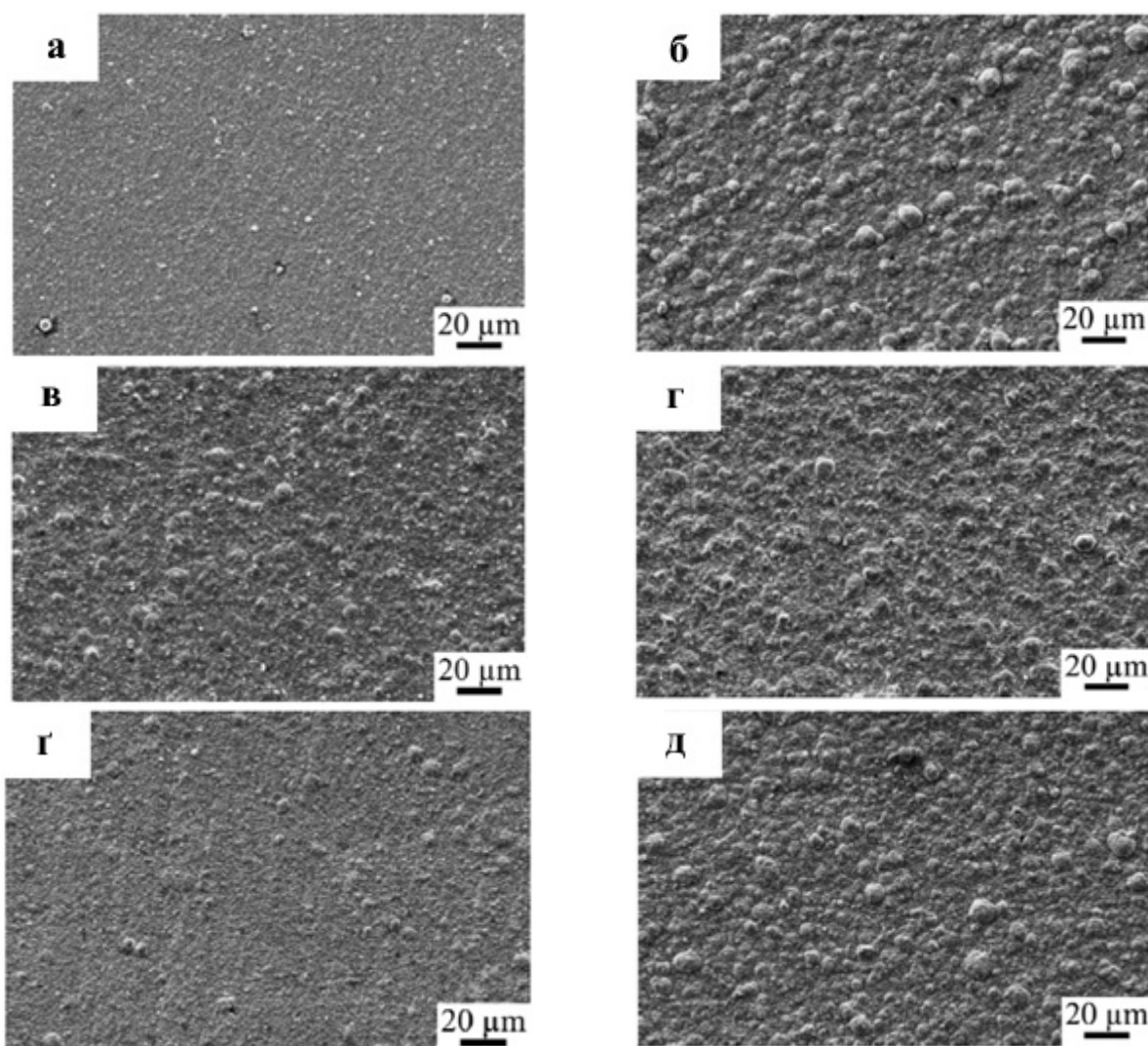


Рис. 9 – СЕМ зображення поверхні (а) чистого нікелю і (б-д) Ni/TiO_2 композиційних покриттів, осаджених при різному вмісті частинок титан діоксиду в електроліті (г/дм^3): (б) 1, (в) 2, (г) 5, (r) 10 і (д) 15. Усі покриття були осаджені при густині струму 10 мА/см^2

Введення наночастинок TiO_2 у нікелеву матрицю і збільшення його концентрації приводять до зростання мікротвердості осадів (в межах $395\text{-}590 \text{ кг}\cdot\text{мм}^2$). Однак при найбільшому з досліджуваних вмісті TiO_2 в електроліті (15 г/дм^3) спостерігається помітне зниження мікротвердості. Ми припускаємо, що зниження мікротвердості відбувається внаслідок того, що поверхня покриття стає більш грубозернистою, як це впливає з даних СЕМ (рис. 9 д): більш дефектна і менш однорідна структура поверхні призводить до зниження поверхневої міцності матеріалу.

Методом електродного імпедансу досліджена корозійна поведінка Ni -покриттів, отриманих з електролітів, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, та різну кількість води. Діаграми Найквіста отримані при корозійному потенціалі у

розчині 0,05 М H_2SO_4 (рис. 10). Спостережуване спотворення півкіл обумовлено поверхневою неоднорідністю електродної поверхні. Цей ефект може бути теоретично описаний так званим елементом постійної фази. Для інтерпретації даних по електродному імпедансу була використана еквівалентна схема заміщення (рис. 11), яка включає в себе поляризаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct}), елемент постійної фази, що характеризує поверхню розділу "твердий електрод / електроліт" (CPE), і омичний опір розчину (R_s).

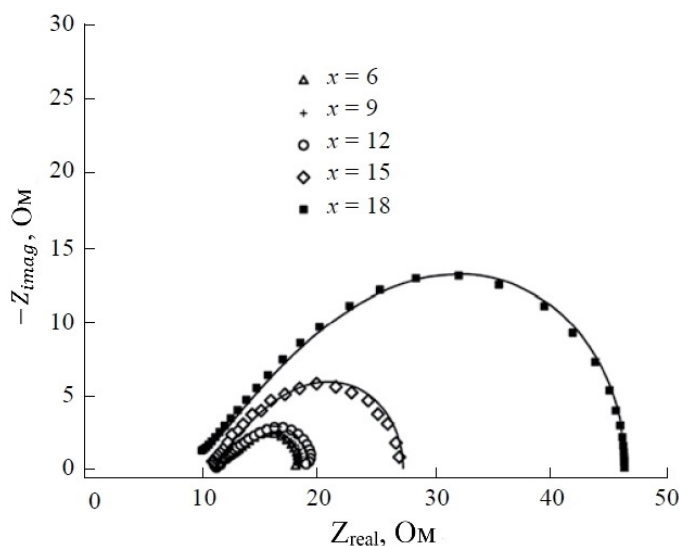


Рис. 10 – Діаграми Найквіста нанокристалічних Ni покриттів, осаджених з електролітів, що містять суміші ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Символи позначають виміряні (експериментальні) значення, суцільні лінії представляють розрахункові результати

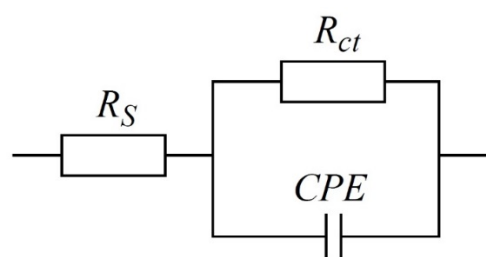


Рис. 11 – Електрична еквівалентна схема заміщення, що моделює поверхню розділу електрод / розчин

З наведених даних у табл. 2 видно, що збільшення поляризаційного опору (R_{ct}) з ростом концентрації води у ванні нікелювання (x) вказує на підвищення корозійної стійкості Ni -покриттів. Одночасно зі зростаючим поляризаційним опором, при підвищенні вмісту води в електроліті спостерігаються зниження величини Q і збільшення параметра n . Величини Q часто пов'язують з площею поверхні, доступної для електрохімічної реакції.

Таблиця 2 - Обчислені параметри електродного імпедансу для нанокристалічних Ni -покриттів у розчині 0,05 М H_2SO_4 при стаціонарному потенціалі

Система	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	Q , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{с}^n$	n
Ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,37	8,45	$78,81 \cdot 10^{-3}$	0,526
Ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	11,22	8,81	$68,24 \cdot 10^{-3}$	0,530
Ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	11,49	8,85	$51,04 \cdot 10^{-3}$	0,629
Ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	11,05	16,32	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,985
Ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	10,61	22,83	$84,61 \cdot 10^{-3}$	0,991

Корозійна поведінка наноконпозиційних покриттів Ni/TiO_2 , в залежності від концентрації наночастинок TiO_2 в електроліті, також оцінювали за допомогою методу електродного імпедансу. Діаграми Найквіста для наноконполітів, осаджених з електроліту на основі суміші ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

з різною концентрацією TiO_2 (до 15 г/дм^3), були отримані при корозійному потенціалі у водному розчині 3% NaCl. Вони мають аналогічний вигляд: спектр імпедансу є деформованим півколом. Така поведінка, як і для систем з додаванням води, може бути описана СРЕ, еквівалентна електрична схема якої, прийнятої для інтерпретації та аналізу експериментальних даних вимірювань імпедансу, представлена на рис. 11. Розраховані кінетичні параметри зведені у табл. 3. Для порівняння наведені характеристики імпедансу корозії сталевих основи без покриття.

Таблиця 3 - Обчислені параметри електродного імпедансу корозії сталевих основи, Ni та Ni/TiO₂ композиційних покриттів у розчині 3% NaCl при стаціонарному потенціалі

Система	R_s , Ом	R_{ct} , Ом·см ²	$Q \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ ·с ⁿ ·см ⁻²	n
Ni	4,88	229,4	1,600	0,588
Ni/TiO ₂ , 1 г/дм ³ TiO ₂ в електроліті	5,20	236,4	0,711	0,729
Ni/TiO ₂ , 2 г/дм ³ TiO ₂ в електроліті	4,90	258,5	0,714	0,666
Ni/TiO ₂ , 5 г/дм ³ TiO ₂ в електроліті	5,12	278,5	0,986	0,565
Ni/TiO ₂ , 10 г/дм ³ TiO ₂ в електроліті	5,18	332,2	2,312	0,556
Ni/TiO ₂ , 15 г/дм ³ TiO ₂ в електроліті	5,00	280,8	1,083	0,655
Стальна основа	4,68	128,9	3,456	0,674

Як впливає з отриманих даних, R_{ct} зростає при підвищенні вмісту TiO_2 в електроліті і, відповідно, в композиційному осаді, що вказує на зростання корозійної стійкості. Однак ця монотонна залежність порушується, коли вміст титан діоксиду в електроліті досягає 15 г/дм^3 : при цій концентрації TiO_2 спостерігається певне зниження R_{ct} . Таким чином, найбільш корозійностійкі покриття осаджуються з електроліту, що містить деяке порогове значення концентрації TiO_2 (приблизно 10 г/дм^3). Емпіричний показник n більшою мірою характеризує ступінь неоднорідності електродної поверхні, ніж ступінь шорсткості поверхні (дійсну площу поверхні). Найбільш неоднорідна поверхня формується при зазначеному вище пороговому значенні концентрації TiO_2 в електроліті. Це відповідає великій кількості наночастинок, диспергованих у металевій матриці, що забезпечує утворенню вельми корозійно-стійкого матеріалу. Як збільшення, так і зменшення концентрації TiO_2 призводить до зростання значення n .

Фотокаталітичні властивості частинок TiO_2 , іммобілізованих в Ni/TiO₂ композиційному гальваноосаді, були оцінені в реакції фотохімічного розкладання барвника метиленового синього (МС) у воді під дією УФ-випромінювання. Кінетичні криві фотохімічного розкладання (рис. 12) показують, що вони підкорюються кінетичним закономірностям реакцій псевдопершого порядку.

Зростання концентрації титан діоксиду в електроліті, а відповідно, і в осадовому покритті, прогнозовано призводить до посилення фотокаталітичної активності (збільшення уявної константи швидкості) внаслідок збільшення поверхневої концентрації фотокаталізатора TiO_2 . Після досягнення певного порогового значення, відповідного $10 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ в електроліті, фотокаталітична активність знижується при $15 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$, що може бути пов'язано з укрупненням поверхневих зерен і часткової агломерації частинок діоксиду титану.

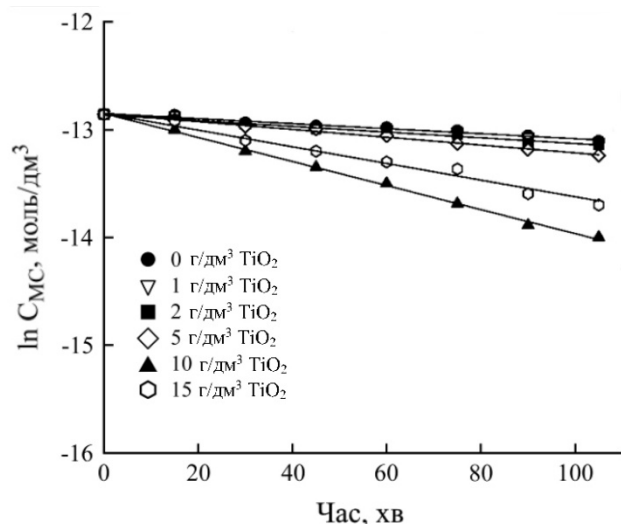


Рис. 12 – Кінетичні криві розкладання барвника МС у воді під дією УФ-випромінювання за присутності і відсутності Ni/TiO_2 фотокаталізатора. Дані представлені в напівлогарифмічних координатах реакцій псевдопершого порядку. Покриття були електроосаджені при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 ма/см^2 і різному вмісті TiO_2 в електроліті

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у низькотемпературних евтектичних розчинниках, що містять холін хлорид, етиленгліколь, NiCl_2 та воду в мольному співвідношенні 1:2:1:х відповідно (де $x = 6, 9, 12, 15$ або 18), зростання кількості води приводить до зменшення густини, поверхневого натягу, в'язкості та збільшення питомої електропровідності. При цьому зберігається механізм міграції іонів шляхом перескоків до дірок (вакансії), тому ці системи слід розглядати як іонні рідини, а не як концентровані водні розчини. Показано, що збільшення концентрації Ni(II) (в межах $0,1\text{--}1,0 \text{ моль/дм}^3$) приводить до зростання густини, в'язкості, поверхневого натягу, та зниження електропровідності.

2. Показано, що електроосадження / електророзчинення нікелю відбувається як необоротний електрохімічний процес, а введення води зменшує швидкість перенесення заряду в реакції електроосадження Ni . Необоротність електрохімічного процесу може бути пов'язана з великим значенням енергії активації електровідновлення Ni(II) . Циклічні вольтамперограми не підкорюються деяким загальним рівнянням для неускладнених незворотних електродних процесів у лінійній вольтамперометрії. Дифузія в іонних рідинах не підкорюється рівнянню Стокса-Ейнштейна, і характер міграції складових ІЛ не може бути описаний «класичною» моделлю дифузії.

3. Показана можливість отримання високоякісних осадів нікелю з низькотемпературного евтектичного розчинника, який містить ethaline та нікель

хлорид. Підвищення температури, зниження густини струму та введення додаткової води сприяють отриманню більш якісних і блискучих покриттів, з виходом за струмом реакції електроосадження Ni близьким до 90-100%. Показана можливість електроосадження композиту Ni/TiO₂ з низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline. Вміст дисперсної фази діоксиду титану в осаді залежить від концентрації TiO₂ в електроліті, застосованої густини струму і швидкості перемішування, і може досягати 2,35 мас. %.

4. Морфологія поверхні гальванічних Ni осадів згладжується при більш високій концентрації води. Введення наночастинок діоксиду титану в нікелеву матрицю впливає на розмір зерен і морфологію поверхні, що може бути викликано змінами в кінетиці стадій нуклеації і зростання зародків. Введення води в електроліт гальваноосадження не призводить до погіршення експлуатаційних властивостей Ni покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість підвищуються при збільшенні вмісту води, а ступінь шорсткості і неоднорідність електроосаджених Ni-покриттів зменшується.

5. Співосадження частинок TiO₂ з нікелем приводить до помітного поліпшення функціональних властивостей покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість в агресивному середовищі у композитів вище, ніж у нікелю. Інкorporація частинок титан(IV) оксиду в нікелеву матрицю надає поверхні осаду фотокаталітичну активність по відношенню до фотохімічної реакції руйнування органічних барвників.

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 впливу добавок води на фізико-хімічні властивості електролітичних систем, що містять ethaline + NiCl₂·6H₂O, 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 впливу добавок води на фізико-хімічні властивості електролітичних систем, що містять ethaline + NiCl₂·6H₂O, проведення вольтамперних досліджень, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

3. 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.

Особистий внесок здобувача: визначення впливу добавок води на фізико-хімічні властивості електролітичних систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, проведення вольтамперних досліджень, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

4. Kityk, A. A. Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction / A. A. Kityk, **D. A. Shaiderov**, E.A. Vasil'eva, V.S. Protsenko, F. I. Danilov // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 245. – P. 133-145.

Особистий внесок здобувача: визначення впливу концентрації Ni(II) на фізико-хімічні властивості електролітичних систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, проведення вольтамперних досліджень, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

5. Danilov, F. I. Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel Coatings from a Deep Eutectic Solvent with Water Addition / F. I. Danilov, V. S. Protsenko, A. A. Kityk, **D. A. Shaiderov**, E. A. Vasil'eva, U. P. Kumar, C. J. Kennady // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53. – № 6. – P. 1131-1138.

Особистий внесок здобувача: Електроосадження покриттів з систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

6. Данилов, Ф. И. Электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO₂ с использованием электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя / Ф. И. Данилов, А. А. Китык, **Д. А. Шайдеров**, Д. А. Богданов, С. А. Корний, В. С. Проценко // Электронная обработка материалов. – 2018. – Т. 54 – № 3. – С. 21-33.

Особистий внесок здобувача: Електроосадження композиційних покриттів з систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

7. Кітик, А. А. Властивості суміші низькотемпературної евтектики на основі холіну хлориду і етиленгліколю з нікелем(II) хлоридом / А. А. Кітик, **Д. А. Шайдеров**, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 103. – С. 24-28.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей електролітичних систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

8. **Шайдеров, Д. А.** Використання електроліту на основі низькотемпературної евтектичної суміші для електроосадження твердих нікелевих покриттів / Д. А. Шайдеров, А. А. Кітик, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов, У. П. Кумар, К. Дж. Кеннаді // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 3 – № 107. – С. 31-35.

Особистий внесок здобувача: Електроосадження покриттів з систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

9. **Shaiderov, D. A.** Effect of water addition on some physicochemical properties of deep eutectic solvents containing $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ethylene glycol and choline chloride / D. A. Shaiderov, A. A. Kityk, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Materials VII International Scientific and Technical Conference «Modern problems of inorganic substances and resource-saving technologies», September 30 - October 2 2015. (face-to-face participation): materials. – Dnepropetrovsk, 2015. – P. 42.

Особистий внесок здобувача: визначення впливу добавок води на фізико-хімічні властивості електролітичних систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, участь у обговоренні результатів.

10. Кітик, А. А. Електроосадження хрому та нікелю з низькотемпературних органічних розплавів / А. А. Кітик, Д. А. Шайдеров, Л. С. Боброва, В. Є. Пугач, В. С. Проценко // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків, 2015. – С. 233.

Особистий внесок здобувача: Електроосадження покриттів з систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обробка і аналіз експериментальних даних, підготовка тез доповіді.

11. 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 лист. 2016 р. (заочна участь): матеріали конференції. – Київ, 2016. – С. 34-35.

Особистий внесок здобувача: визначення фізико-хімічних властивостей електролітичних систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, електроосадження покриттів, підготовка тез доповіді.

12. **Шайдеров, Д. А.** Електроосадження нікелю з електрохімічних систем на основі іонних рідин / Д. А. Шайдеров, В. С. Проценко, А. А. Кітик, Ф. І. Данилов // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29-30 березня 2016 р. (заочна участь): тези доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 167.

Особистий внесок здобувача: Електроосадження покриттів з систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, підготовка тез доповіді.

13. **Шайдеров, Д. А.** Електроосадження нікелю та композитів нікель-діоксид титану з електрохімічних систем на основі іонних рідин / Д. А. Шайдеров, Д. А. Богданов, О. О. Васильєва, А. А. Кітик, В. С. Проценко, Ф. Й. Данилов // I Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», 10 квітня 2017 р. (очна участь): матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 134-137.

Особистий внесок здобувача: Електроосадження композиційних покриттів з систем, що містять ethaline + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, участь у обговоренні результатів.

АНОТАЦІЯ

Шайдеров Д. А. Електроосадження нікелю та композитів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників. – 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, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню основних закономірностей електроосадження нікелевих та наноконпозиційних покриттів Ni/TiO_2 з іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників на основі холін хлориду, етиленгліколю та NiCl_2 .

Встановлено, що у низькотемпературних евтектичних розчинниках зростання кількості води приводить до зменшення густини, поверхневого натягу, в'язкості та підвищення питомої електропровідності, тоді як збільшення концентрації Ni(II) - до збільшення густини, поверхневого натягу, в'язкості та пониження питомої електропровідності. Показано, що реакції електроосадження / електророзчинення на Ni -електроді у рідких сумішах (що містять ethaline, NiCl_2 та добавки води), відбуваються як необоротні електрохімічні процеси. Введення води зменшує швидкість перенесення заряду в реакції електроосадження Ni , що викликано індивідуальною адсорбцією молекул води на поверхні гідрофільного нікелю.

Підвищення температури, пониження густини та введення додаткової води сприяє отриманню більш якісних і блискучих покриттів, з виходом за струмом реакції електроосадження Ni близьким до 90-100%. Показана можливість електроосадження наноконпозицій Ni/TiO_2 з низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline.

Поверхні гальванічних осадів стають більш дрібнокристалічними при зростанні концентрації води в електроліті. Введення додаткової води зменшує ступінь неоднорідності електроосаджених Ni -покриттів.

Встановлено, що введення води в електроліт на основі DES не призводить до погіршення експлуатаційних властивостей Ni покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість підвищуються при збільшенні вмісту води. Для мікротвердості нанокристалічних Ni -покриттів спостерігається обернення ефекту Холла-Петча.

Введення додаткової води в систему, що містить ethaline та нікель хлорид, зменшує ступінь мікронеоднорідності електроосаджених Ni -покриттів.

Показано, що співосадження частинок TiO_2 з нікелем приводить до вагомого поліпшення функціональних властивостей покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість в агресивному середовищі у композитів вищі, ніж у чистого нікелю. Інкorporація частинок TiO_2 у нікелеву матрицю надає поверхні осаду фотокаталітичну активність стосовно фотохімічної реакції руйнування органічних барвників.

Ключові слова: електроосадження, нікель, нікелеві покриття, композити, холін хлорид, етиленгліколь, нікель хлорид, іонні рідини, низькотемпературні евтектичні розчинники, функціональні властивості.

АННОТАЦИЯ

Шайдеров Д. А. Электроосаждение никеля и композитов из электролитов на основе низкотемпературных эвтектических растворителей. - Квалификационная научная работа на правах рукописи. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 "Электрохимия" (102 - Химия). - ГВУЗ УГХТУ, Днепр, 2021.

Диссертация посвящена установлению основных закономерностей электроосаждения никелевых и нанокпозиционных Ni/TiO₂ покрытий из ионных жидкостей - низкотемпературных эвтектических растворителей на основе холин хлорида, этиленгликоля и NiCl₂ (как гексагидрат).

В работе исследовано влияние содержания воды на некоторые физико-химические свойства (плотность, вязкость, удельную электропроводность и поверхностное натяжение) смесей, содержащих холин хлорид, этиленгликоль, никель хлорид и воду в молярном соотношении 1:2:1:х (где х равен 6, 9, 12 или 18) при температурах от 25 до 80°C. Показано, что увеличение концентрации воды приводит к снижению плотности, вязкости и поверхностного натяжения и к увеличению удельной электропроводности. При этом сохраняется механизм миграции ионов путем перескоков в дырки (вакансии), поэтому эти системы следует рассматривать как ионные жидкости, а не как водные растворы. Увеличение концентрации Ni (II) (в пределах 0,1-1,0 моль/дм³) приводит к повышению плотности, вязкости, поверхностного натяжения и снижению удельной электропроводности. На основании седиментационного анализа показано, что в суспензии, состоящей из смеси ethaline + NiCl₂·6H₂O (1,0 моль/дм³) и наночастиц TiO₂ 1 г/дм³, имеет место более быстрая коагуляция дисперсной фазы по сравнению в суспензии на основании «чистого» ethaline. Добавление TiO₂ концентрацией до 1 г/дм³ в смесь ethaline + NiCl₂·6H₂O (1,0 моль/дм³) приводит к умеренному снижению вязкости при 25 °C, но с последующим добавлением TiO₂ вязкость возрастает.

Показано, что реакции электроосаждения / электрорастворения на Ni-электроде в жидких смесях (содержащих ethaline, NiCl₂ и добавки воды), происходят как необратимые электрохимические процессы. Необратимость электрохимического процесса может быть связана с большим значением энергии активации электровосстановления Ni(II). Введение воды уменьшает скорость переноса заряда в реакции электроосаждения Ni, что вызвано индивидуальной адсорбцией молекул воды на поверхности гидрофильного никеля.

Установлено, что диффузия в ионных жидкостях не подчиняется уравнению Стокса-Эйнштейна, и характер миграции составляющих ионных жидкостей не может быть описан «классической» моделью диффузии.

Повышение температуры, понижение плотности тока и введение дополнительной воды способствует получению более качественных и блестящих покрытий, с выходом по току реакции электроосаждения Ni около 90-100%. Описано электроосаждение нанокомпозитов Ni/TiO₂ из низкотемпературного эвтектического растворителя ethaline. Содержание дисперсной фазы TiO₂ в осадке зависит от концентрации TiO₂ в электролите, плотности тока осаждения и скорости перемешивания; оно может достигать 2,35 масс %.

Показано, что поверхности гальванических покрытий, полученных из электролита на основе ethaline и никель хлорида, становятся более мелкокристаллическими при увеличении концентрации воды. Электроосаждённые нанокристаллические Ni-покрытия имеют гранецентрированную кубическую решётку. Композиционные нанопокрывтия Ni/TiO₂ имеют нанокристаллическую структуру. Введение наночастиц TiO₂ в никелевую матрицу влияет на размер зерен и морфологию поверхности, что может быть вызвано изменениями в кинетике стадий нуклеации и роста зародышей.

Установлено, что введение воды в электролит на основе DES не приводит к ухудшению эксплуатационных свойств Ni-покрытий. Микротвёрдость и коррозионная стойкость повышаются при увеличении содержания воды. Для микротвёрдости нанокристаллических Ni-покрытий наблюдается обратный эффект Холла-Пэтча.

Введение дополнительной воды в систему, содержащую ethaline и никель хлорид, уменьшает степень микронеоднородности электроосаждённых Ni-покрытий.

Показано, что соосаждение частиц TiO₂ с никелем приводит к весоному улучшению функциональных свойств покрытий. Микротвёрдость и коррозионная стойкость в агрессивной среде у композитов выше, чем у чистого никеля. Инкорпорация частиц TiO₂ в никелевую матрицу способствует фотокаталитической активности поверхности осадка по отношению к фотохимической реакции разрушения органических красителей.

Ключевые слова: электроосаждение, никель, никелевые покрытия, композиты, никель хлорид, этиленгликоль, никель хлорид, ионные жидкости, низкотемпературные эвтектические растворители, функциональные свойства.

SUMMARY

Shaiderov D. A. Electrodeposition of nickel and composites from electrolytes based on deep eutectic solvents. – 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, 2021.

The thesis is devoted to the electrodeposition of nickel and Ni/TiO₂ composite coating from a special kind of ionic liquids, deep eutectic solvents based on choline chloride, ethylene glycol and NiCl₂ (as hexahydrate).

It is found that the growth of water content in low-temperature ionic liquids leads to a decrease in density, surface tension, viscosity and an increase in conductivity. An increase in the concentration of Ni(II) ions results in an increase of density, surface tension and viscosity and a decrease of electrical conductivity. It is shown that electrodeposition / electrodisolution reactions on Ni electrodes in liquid mixtures occur as an irreversible electrochemical processes, and the addition of water reduces the rate of charge transfer in the reaction of electrodeposition of Ni.

An increase in temperature, a decrease in density and the introduction of additional water provide to fabrication of high-quality coatings. The current efficiency of Ni electrodeposition reaction reaches 90–100%. The content of the titania dispersed phase in composite coatings depends on the TiO₂ concentration in the plating bath, the applied current density, and the stirring rate; it may reach 2.35 wt %.

Keywords: electrodeposition, nickel, nickel coatings, composites, choline chloride, nickel chloride, ethylene glycol, ionic liquids, deep eutectic solvents.

