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

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Шайдеров Денис Артурович

УДК 544.65:621.357

ДИСЕРТАЦІЯ

«Електроосадження нікелю та композитів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників»

Спеціальність 02.00.05 – Електрохімія

Галузь знань 102 – Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

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

Д. А. Шайдеров

Науковий керівник: Данилов Фелікс Йосипович, д.х.н., професор

Дніпро – 2021

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.

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 (deep eutectic solvents, DES), які вперше були досліджені проф. Е. Ебботтом у 2001 році. Низькотемпературні евтектичні розчинники 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 кількість досліджень, на значну 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 основі низькотемпературних систем на евтектичних розчинників та встановленню основних закономірностей електрохімічного синтезу нікелевих гальванопокриттів та композитів на основі нікелю з таких електролітів, безумовно, є актуальною і своєчасною.

В роботі досліджено вплив вмісту води на деякі фізико-хімічні властивості (густину, в'язкість, питому електропровідність, поверхневий натяг і pH) рідких сумішей, що містять холін хлорид, етиленгліколь, нікель хлорид (у вигляді гексагідратної солі) і воду в молярному співвідношенні 1:2:1:x (де x дорівнював 6, 9, 12 або 18) за температур від 25 до 80°С. Показано, що збільшення концентрації води приводить до зниження густини, в'язкості та поверхневого натягу і збільшення питомої електропровідності. Отримані дані добре описуються теорію вакансій (дірок). Показано, що середній розмір дірок збільшується зі зростанням вмісту H₂O, і, як наслідок, іонний рух прискорюється. Електропровідність іонних рідин контролюється іонною рухливістю. Виявлена лінійна кореляція між енергіями активації електропровідності та в'язкості.

Визначено деякі фізико-хімічні властивості рідких розчинів на основі евтектичної суміші холін хлориду і етиленгліколю (ethaline), що містять розчинений нікель хлорид в межах його концентрації 0,1-1,0 моль/дм³. Показано, що збільшення концентрації Ni(II) приводить до зростання густини, в'язкості, поверхневого натягу, та суттєвого зниження електропровідності. Введення NiCl₂·6H₂O в ethaline приводить до посилення взаємодії молекул та іонів, ймовірно, завдяки комплексоутворенню іонів Ni(II) та утворенню додаткових водневих зв'язків в іонній рідині.

Встановлено, що додавання нанопорошку TiO_2 з концентрацією до 1 г/дм³ у суміш ethaline + NiCl₂·6H₂O приводить до помірного зниження в'язкості за кімнатної температури, але при подальшому додаванні TiO_2 в'язкість зростає. З підвищенням температури до 80°C в'язкість суспензій, незалежно від концентрації дисперсної фази, практично збігається з в'язкістю дисперсного середовища. Розрахований радіус наночастинок TiO_2 переважної фракції у суспензії на основі ethaline + NiCl₂·6H₂O (1 M)

дорівнює 12,33 мкм, що майже вдвічі більше, ніж в системі на основі чистого ethaline – 6,12 мкм, і свідчить про більш швидку коагуляцію дисперсної фази.

Показано, що реакції електроосадження / електророзчинення на Niелектроді в рідких сумішах (що містять ethaline, NiCl₂ та добавки води), проходять як необоротний електрохімічний процес. Необоротність електрохімічного процесу може бути пов'язана з великим значенням енергії активації електровідновлення Ni(II). Введення води зменшує швидкість перенесення заряду в реакції електроосадження Ni, що, напевне, викликано адсорбцією молекул води на поверхні гідрофільного нікелю.

Виявлено, що циклічні вольтамперограми, отримані в електролітах на основі ethaline, NiCl₂ та води, не підкорюються загальним рівнянням для необоротних електродних процесів лінійній неускладнених y вольтамперометрії. Частково це пояснюється міграційним внеском у розчин без надлишку фонового електроліту. Олнак 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, що не відповідає вимогам перенесення у іонних рідинах ("дірковий" механізм перенесення заряду та маси). Встановлено, що дифузія в іонних рідинах не підкорюється рівнянню Стокса-Ейнштейна, і характер міграції складових іонних рідин не може бути описаний «класичною» моделлю дифузії.

Показана можливість отримання високоякісних компактних гальванічних осадів нікелю з електроліту, що містить ethaline та нікель хлорид. Підвищення концентрації NiCl₂·6H₂O, температури та пониження густини струму сприяє отриманню високоякісних 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 + NiCl₂·6H₂O сприяє отриманню високоякісних нанокристалічних нікелевих осадів.

Вперше вивчено закономірності електроосадження композиту Ni/TiO₂ з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline. Завдяки високій в'язкості і густини колоїдного електроліту на основі DES 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, і може досягати 2,35 мас. %.

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. Композиційні гальваноосади Ni-TiO₂ мають нанокристалічну структуру. Введення наночастинок титан діоксиду в нікелеву матрицю впливає на розмір зерен і морфологію поверхні, що може бути викликано змінами в кінетиці стадій нуклеації і зростання зародків.

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.

Вимірювання електродного імпедансу для процесу корозії Ni-покриттів в кислому середовищі показали, що введення додаткової води в систему, що містить ethaline та нікель хлорид, зменшує ступінь мікронеоднорідності електроосаджених Ni-покриттів.

Введення води в електроліт має позитивний вплив на властивості одержуваних осадів тільки в певному інтервалі концентрацій H₂O.

Показано, що співосадження частинок TiO₂ з нікелем приводить до вагомого поліпшення функціональних властивостей покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість в агресивному середовищі у композитів вищі, ніж у випадку чистого нікелю. Інкорпорація частинок TiO₂ в нікелеву матрицю надає поверхні покриття фотокаталітичну активність стосовно фотохімічної реакції руйнування органічних барвників.

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

Список публікацій здобувача:

1. Bobrova, L. S. The effect of water addition on physicochemical properties of electrochemical systems based on deep eutectic solvents / L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, A. A. Kityk, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Promising materials and processes in technical electrochemistry. Monograph (Editor's Board: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko). – Kyiv: KNUTD, 2016. – P. 204-208.

 Protsenko, V. S. Physicochemical and electrochemical properties of deep eutectic solvents containing dissolved Ni(II) and Cr(III) salts: the effects of water content (chapter 1) / V. S. Protsenko, A. A. Kityk, L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, F. I. Danilov // Ionic liquids electrochemistry, uses and challenges. Monograph (Editor Bính Xuân). – New York: Nova Science Publishers, 2017. – P. 1-34.

3. 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.

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.

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. – N_{2} 6. – P. 1131-1138.

Данилов, Ф. И. Электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO₂
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.

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

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.

9. Shaiderov, D. A. Effect of water addition on some physicochemical properties of deep eutectic solvents containing NiCl₂·6H₂O, 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.

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.

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.

12. Шайдеров, Д. А. Електроосадження нікелю з електрохімічних систем на основі іонних рідин / Д. А. Шайдеров, В. С. Проценко, А. А. Кітик, Ф. И. 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.

13. Шайдеров, Д. А. Електроосадження нікелю та композитів нікельдіоксид 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 // І Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», 10 квітня 2017 р. (очна участь): матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 134-137.

ABSTRACT

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.

Recently, ionic liquids with extremely low vapor pressure, high ionic conductivity, and chemical and thermal stability have been used as electrolytes for the electrodeposition of a number of metals.

A variety of ionic liquids are deep eutectic solvents (DES), which were first studied by prof. E. Abbott in 2001. Deep eutectic solvents are types of ionic liquids formed by eutectic mixtures of certain inorganic and organic compounds. The main advantages of such systems include environmental safety, low cost and easy availability, high solubility of oxides and salts of many metals, insensitivity to atmospheric moisture, non-volatile and non-toxic.

Nickel coatings are one of the most common coatings used in electroplating as a protective-decorative and functional.

Despite considerable interest in studying various aspects of the electrochemical behaviour of such systems, information on electrodeposition and the properties of nickel and composite coatings that can be deposited from deep eutectic solvents is extremely limited. Therefore, the work that is devoted to the basic laws of electrochemical synthesis of nickel electroplating systems based on deep eutectic solvents certainly is relevant and timely.

The effect of water content on some physicochemical properties (density, viscosity, specific conductivity, surface tension and pH) of liquid mixtures containing choline chloride, ethylene glycol, nickel chloride (as hexahydrate salt) and water in the molar ratio 1:2:1:x (where x was 6, 9, 12 or 18) at the temperature rangefrom 25 to 80 ° C was investigated. It is shown that increasing the water

concentration leads to a decrease in density, viscosity and surface tension and an increase in specific conductivity. The obtained data in good agreement with the theory of vacancies (holes). It is shown that the average hole size increases with increasing H_2O content, and, as a consequence, the ionic motion accelerates. The electrical conductivity of ionic liquids is controlled by ionic mobility. A linear correlation between the activation energies of electrical conductivity and viscosity is revealed.

Some physicochemical properties of liquid solutions based on a eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol (ethaline) containing dissolved nickel chloride in the range of its concentration of $0.1-1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ have been studied. It is shown that an increase in the concentration of Ni(II) leads to an increase in density, viscosity, surface tension, and to a significant decrease in electrical conductivity. The introduction of NiCl₂·6H₂O into ethaline enhances the interaction of molecules and ions, probably due to the complexation of Ni(II) ions and the formation of additional hydrogen bonds in the ionic liquid.

It was found that the calculated radius of TiO_2 nanoparticles of the predominant fraction in the suspension based on ethaline + $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ is 12.33 µm, which is almost twice as much as in the system based on pure ethaline - 6.12 µm, and indicates faster coagulation of the dispersed phase. The addition of TiO_2 nanopowder with a concentration of up to 1 g·dm⁻³ in a mixture of ethaline + $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ leads to a moderate decrease in viscosity at room temperature, but with the subsequent addition of TiO_2 the values of viscosity increases. With increasing temperature to 80°C, the viscosity of the suspensions almost coincides with the viscosity of the dispersed medium, regardless of the concentration of the dispersed phase.

It is shown that electrodeposition / dissolution reactions on cyclic voltammograms obtained at the Ni electrode for liquid mixtures (containing ethaline, NiCl₂ and water additives) occur as an irreversible electrochemical process. The irreversibility of the electrochemical process can be associated with a

large value of the activation energy of electroreduction Ni(II). The introduction of water reduces the rate of charge transfer in the electrodeposition reaction of Ni, which is caused by the individual adsorption of water molecules on the surface of hydrophilic Nickel.

It was found that cyclic voltammograms obtained in electrolytes based on ethaline, NiCl₂ and water do not obey some general equation for uncomplicated irreversible electrode processes in linear voltammetry. This is partly due to the migration contribution to the solution without an excess of background electrolyte. However, the main reason for the observed deviation is that the classical equations were obtained for spherical particles that diffuse in an unstructured dielectric or in a medium where the size of the diffusing particles is much larger than the solvent molecules. It is established that diffusion in ionic liquids does not obey the Stokes-Einstein equation, and the nature of migration of constituent ionic liquids cannot be described by the "classical" model of diffusion.

The possibility of obtaining high-quality compact galvanic precipitates of Nickel from an electrolyte containing ethaline and Nickel chloride is shown. Increasing the concentration of NiCl₂· $6H_2O$, temperature and lowering the current density contributes to better and more shiny coatings, and allows electrodeposition with the current efficiency of the Ni electrodeposition reaction, close to 90–100%. It was found that the introduction of additional water to the mixture of ethaline + NiCl₂· $6H_2O$ promotes high-quality nanocrystalline Nickel precipitates.

For the first time, the regularities of electrodeposition of Ni-TiO₂ composite from an electrolyte based on a deep eutectic solvent "ethaline" were studied. The high viscosity and density of the colloidal electrolyte based on DES provide high dispersed stability compared to "traditional" aqueous systems. The content of the dispersed phase of titanium dioxide in the sediment depends on its concentration in the electrolyte, the applied current density and the stirring rate; it can reach 2.35 wt %. It is shown that the surfaces of galvanic deposits obtained from the electrolyte based on ethaline and Nickel chloride become more fine-grained with increasing water concentration. Electrodeposited nanocrystalline Ni coatings have a face-centred cubic lattice. Composite galvanic precipitates of Ni-TiO₂ have a nanocrystalline structure. The introduction of titanium dioxide nanoparticles into the nickel matrix affects the grain size and surface morphology, which can be caused by changes in the kinetics of the stages of nucleation and growth of the nucleus.

It is established that the introduction of water into the electrolyte based on DES does not lead to deterioration of the performance properties of Ni coatings. Microhardness and corrosion resistance increase with increasing water content. For the microhardness of nanocrystalline Ni coatings, an inversion of the Hall-Petch effect is observed.

Measurements of the impedance for the process of corrosion of Ni coatings in an acidic environment showed that the introduction of additional water into the system, containing ethaline and Nickel chloride, reduces the degree of microheterogeneity of electrodeposited Ni coatings.

The introduction of water into the electrolyte has a positive effect on the properties of the precipitates obtained only in a certain range of H_2O concentrations.

It is shown that the coprecipitation of TiO_2 particles with Nickel leads to a significant improvement in the functional properties of the coatings. Microhardness and corrosion resistance in aggressive environments in composites are higher than in the case of pure Nickel. The incorporation of TiO_2 particles into the Nickel matrix gives the sediment surface photocatalytic activity against the photochemical reaction of the destruction of organic dyes.

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

31	ЛI	C	T	
			_	

АНОТАЦІЯ		2
ABSTRACT		9
всту	Π	17
РОЗД	ІЛ 1	
Аналі	тичний огляд літератури	22
1.1	Неводні розчинники та їх відмінність від класичних водних	22
1.2	Іонні рідини	
1.3	Низькотемпературні евтектичні розчинники, їх різновиди та	
	застосування у практиці	25
1.4	Електроосадження металевого Ni-покриття	
1.5	Композиційні покриття, отримані з дисперсних систем на основі	
	низькотемпературних евтектичних розчинників	35
1.6	Постановка задачі дослідження	37
РОЗ Д	ІЛ 2	
Метод	цика досліджень	40
2.1	Приготування електролітів	40
2.2	Фізико-хімічні властивості електролітів 4	
2.2.1	Вимірювання густини, в'язкості, поверхневого натягу та	
	електропровідності	41
2.2.2	Седиментаційний аналіз	42
2.3	Вольтамперні дослідження кінетики електродних процесів	44
2.4	Електроосадження металевих та композиційних покриттів	
	Ni/TiO ₂ (P25 Degussa) з електроліту на основі	
	низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline	45
2.5	Дослідження морфології, мікроструктури, корозійних та	
	фотокаталітичних властивостей покриттів	47

РОЗДІЛ З

Фізик	со-хімічні властивості електролітів нікелювання на основі	
низьк	сотемпературного евтектичного розчинника ethaline	51
3.1	Вплив добавок води на основні фізико-хімічні характеристики	
	електролітів (густина, в'язкість, поверхневий натяг,	
	електропровідність, рН)	51
3.2	Вплив концентрації іонів Ni(II) в DES на фізико-хімічні	
	характеристики електролітів	61
3.3	Аналіз стабільності та розмір частинок дисперсних систем на	
	основі ethaline з вмістом TiO ₂ (P25 Degussa). Вплив концентрації	
	ТіО ₂ на в'язкість дисперсної системи	73
Виснс	овки до розділу 3	76
РОЗ Д	[ЛЛ 4	
Кінет	ичні закономірності електровідновлення іонів Ni(II) з іонних	
рідин	, що містять нікель хлорид та ethaline	79
Виснс	овки до розділу 4	94
РОЗД	ДЛ 5	
Елект	гроосадження покриттів Ni та Ni/TiO2 з електролітів на основі	
ethali	ne. Їх властивості	95
5.1	Вплив складу електроліту на параметри електроосадження Ni-	
	покриттів	95
5.2	Вплив гідродинамічних та електрохімічних умов	
	електроосадження на вміст ТіО2 у композиційних покриттях	99
5.3	Фізико-хімічні характеристики одержаних металевих Ni та	
	композиційних Ni/TiO2 покриттів	102
5.4	Визначення корозійно-електрохімічних властивостей покриттів	
	методом електродного імпедансу	113
5.5	Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Ni/TiO2	120
Виснс	овки до розділу 5	123

ВИСНОВКИ	125
Список використаних джерел	127
Додаток А	151
Додаток Б	152

ВСТУП

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 кількість на значну 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 pp.); "Високоефективна обробка анодна біорезистентних сплавів медичного призначення використанням 3 іонних рідин нового покоління", номер екологічних 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, енергодисперсійна рентгенівська редоксиметрія, спектроскопія (для визначення хімічного покриттів); складу сканувальна електронна мікроскопія, рентгенодифракційний метод (для характеристики морфології поверхні, мікроструктури та складу покриттів); визначення фотокаталітичної активності нанокомпозитів, 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 нанокомпозитів 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 фізикохімічні 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. Торопіну 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 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.

РОЗДІЛ 1

Аналітичний огляд літератури

1.1 Неводні розчинники та їх відмінність від класичних водних

Електроосадження металів – широко розповсюджений у сучасній промисловості процес. Для його здійснення використовуються як водні, так і неводні (органічні) електроліти. Саме водні електроліти найчастіше використовуються для електроосадження, хоча вони мають певні недоліки. Тому використання неводних розчинів відкриває нові можливості для керованого впливу на параметри процесів електрохімічного осадження і властивості утворюваних покриттів [1].

Справді електролітичне осадження з водних електролітів характеризується низькою вартістю, доступністю, достатньо високою швидкістю процесу. Втім існують недоліки у використанні електролітів на водній основі: обмежені інтервали електрохімічної стабільності розчинника («електрохімічні вікна») (1,23 В), водневе окрихчення, пасивацію анодів, використання токсичних речовин, наприклад, ціанід у якості лігандів.

Існує ряд розчинників, які можуть бути використані як іонні, так і молекулярні. Для забезпечення електролітичної дисоціації основних компонентів електроліта доцільним є використання полярних розчинників, при цьому молекули розчинника забезпечують високу плинність. Деякі з найбільш електропозитивних металів були нанесені з полярних органічних розчинників, але вони мають незначні технологічні переваги. Неполярні органічні розчинники, переважно ароматичні вуглеводні, були використані металів. Вони для осадження характеризуються широкими «електрохімічними вікнами», але в них є очевидний недолік – низька електропровідність. Електрохімія у неводних розчинах більш докладно розглядається у ряді робіт [2-10].

1.2 Іонні рідини

Серед неводних електрохімічних систем значний інтерес викликають так звані іонні рідини (англійською "ionic liquids", IL). Вони являють собою великий клас речовин, що складаються з органічного катіона і органічного або неорганічного аніона [11-16].

Використання IL у галузі електрохімії можна виділити кілька напрямків:

- як органічні електроліти, у тому числі і для вивчення електрохімічних процесів, реалізувати які в звичайних розчинниках важко;

при розробці композиційних матеріалів, які можуть бути використані
в електрохімічних сенсорах (струмопровідні полімери, напівпроникні мембрани і т.д.);

- для модифікування електродів самими іонними рідинами або матеріалами на їх основі [17].

IL володіють такими властивостями, як надзвичайно низький тиск парів, високу іонну провідність та дуже хорошу хімічну і термічну стабільність, нелеткість, непальність. IL використовуються для різних галузей, таких як гальванотехніка, каталіз і біотехнологія. У більшості випадків IL використовуються в чистому вигляді, але в деяких випадках було виявлено, що додавання співрозчинників надає поліпшені властивості [18-21].

Високотемпературні розплави неорганічних солей відомі вже давно [22]. Однак неорганічні солі і навіть їх евтектичні суміші мають занадто високі температури плавлення, і жодна з таких солей або їх суміш не була рідкою при кімнатній температурі. Так, наприклад, найнижча точка плавлення евтектичної суміші LiCl-AlCl₃ +144°C. Більшість неорганічних солей плавляться в інтервалі 600-1000°C.

Наразі низькотемпературними IL вважають такі, температура плавлення яких не перевищує 100 °С [23]. Історія низькотемпературних

іонних рідин починається з 1914 року, коли Пауль Вальден синтезував першу іонну рідину [EtNH₃]⁺[NO₃]⁻ з температурою плавлення 12°С [24] (у той час її ще ніхто не називав іонною рідиною). У період з 1940 по 1980 рр. були синтезовані IL різних класів, а хлоралюмінатні IL [25, 26] досить докладно досліджувалися для нанесення алюмінієвих покриттів електрохімічним методом. Ці системи є евтектичною сумішшю твердих алюміній хлориду та N-етилпіридиній броміду, температура плавлення якої становить -40°С. Хлоралюмінатні IL виявилися вельми чутливими до наявності вологи у повітрі через надзвичайно швидкий гідроліз AlCl₃. Заміни AlCl₃ на більш стабільні галогеніди металів, такі як ZnCl₂, може вплинути на зменшення поглинання вологи цими системами, що, тим самим, дозволяє суттєво розширити спектр утворюваних IL [21].

Якщо ж сіль складається з неорганічного аніону, наприклад, утвореного галогенідом метала (AlCl₄, Al₂Cl₇, GaCl₄ та ін.), або SO₄²⁻, NO₃, PF₆, BF₄, тощо і органічного катіона типу N-алкілпіридинію, діалкілімідазолію або поліалкіламмонію, то температура плавлення таких IL знижується до кімнатної температури і нижче (іноді навіть досягає -96°C [27]).

Інтерес до фторованих IL в даний час постійно зростає, оскільки фторовані системи хімічно інертні до присутності води і інших протонних речовин, мають низькі температури плавлення, невисоку в'язкість і мають ряд інших переваг іонних рідин, особливо в електрохімічних процесах. Останнім часом було опубліковано кілька статей, присвячених синтезу та властивостям фторованих IL [28-30]. Слід особливо відзначити композиції з IL і полімерних гелів [31], а також комплекси, приготовані з використанням аніонів $H_n F_{n+1}^-$.

Одним із ключових етапів у розвитку IL у електрохімії став синтез 1 моль. екв. N-етилпіридиній бромід : 2AlCl₃ (евтектична рідина при 20°C) Херлі і Вієр у 1951 році [32], що далі було використано для електролітичного покриття алюмінію. Використовуючи молекулярну орбітальну теорію, Вілкс та ін. [33] розробили іонну рідину AlCl₃ : 1-етил-3-метилімідазолій, яка за кімнатної температури має рідкий стан у діапазоні між 33 та 67 мол. % AlCl₃.

Дискретні аніонні рідини, або іонні рідини «другого покоління», складаються з простих аніонів, на відміну від суміші аніонів у рівновазі. Їх уперше описали Уїлкс і Заворотько, які синтезували 1-етил-3-метілімідазолій тетрафторборат і ацетат [34]. Такі аніони, як BF₄ і PF₆, спочатку використовувались через їх широке електрохімічне вікно [35, 36], проте було виявлено, що вони повільно гідролізуються з утворенням HF [37]. Тому згодом увага вчених була прикута до рідин з більш гідрофобними аніонами, трифторметансульфонат $(CF_{3}SO_{3}^{-})$ i бістаких ЯК (трифторметансульфоніл)імід [(CF_3SO_2)₂N⁻] [38]. Електрохімічне вікно цих рідин надзвичайно широкими, робить може бути ЩО можливим електроосадження хімічно активних металів [39]. Властивості цих рідин розглядаються у ряді робіт [40-49].

1.3 Низькотемпературні евтектичні розчинники, їх різновиди та застосування у практиці

Низькотемпературні евтектичні розчинники (англійською «deep eutectic solvents, DES») в даний час розглядаються як новий клас аналогів іонних рідин, оскільки вони мають багато схожих характеристик і властивостей. Терміни DES та IL використовувалися як взаємозамінні в літературі, хоча насправді це два різних типи розчинників [50]. DES – це системи, утворені з евтектичної суміші кислот Льюїса або Бренстеда та основ, які можуть містити різноманітні аніонні та/або катіонні сполуки. А IL – навпаки – формуються з систем, що переважно складаються з одного типу дискретних аніонів та катіонів. Тому фізичні властивості DES хоч і є аналогічними іншим IL, але їх хімічні властивості значно відрізняються.

DES містять великі несиметричні іони, і мають низьку енергію кристалічної решітки і, відповідно, низькі температури плавлення. Зазвичай їх отримують шляхом взаємодії четвертинної амонієвої солі з сіллю металу або донором водневої зв'язку. Делокалізація заряду, що відбувається при утворенні водневих зв'язків, наприклад, між галогенід-іоном і водневодонорним фрагментом, має наслідком зниження температури плавлення суміші відносно температур плавлення окремих компонентів. У дослідженні 2001 року проф. Ебботта [50] ряд четвертинних амонієвих солей нагрівали з ZnCl₂ і вимірювали точки замерзання отриманих рідин. Згодом був розроблений ряд нових іонних рідин, утворених з евтектичних сумішей солей та донорів водневих зв'язків [51].

Хімічний склад DES можна описати наступною формулою:

$$\operatorname{Cat}^{+} X^{-} z Y, \qquad (1.1)$$

де Cat⁺ – будь-який катіон амонію, фосфонію або сульфонію; а X⁻ – основа Льюїса (як правило, аніон галогена).

Складні аніонні зв'язки утворюються між X⁻ і кислотою Льюїса або Бренстеда Y (z позначає кількість молекул Y, які взаємодіють з аніоном). Більшість досліджень були зосереджені на катіонах четвертинного амонію та імідазолію, з особливим акцентом на більш практичних системах із застосуванням холін хлориду, [ChCl, HOC₂H₄N⁺ (CH₃)₃Cl⁻].

Відомо, що температура плавлення двокомпонентних сумішей залежить від ступеня взаємодії між компонентами. Для ідеальних сумішей (невзаємодіючих компонентів) точка замерзання буде лінійно змінюватися з мольною часткою, тоді як великі негативні відхилення можуть виникати, коли компоненти сильно взаємодіють один з одним [51]. Склад, при якому досягається мінімальна точка замерзання, відомий як точка евтектики, і це також температура, при якій фази одночасно кристалізуються з розплавленого розчину.

DES класифікуються на чотири умовні групи залежно від природи використаних компонентів (таблиця 1.1) [51]. DES, які утворені з солей MCl_x та четвертинного амонію, є DES типу I, і їх можна вважати аналогами добре вивчених систем на основі солей галогенідів металів/імідазолію. Прикладами евтектик типу I є розплави хлоралюмінату/імідазолію, а також іонні рідини, утворені з солей імідазолію та різних галогенідів металів, включаючи FeCl₂, AgCl, CuCl, LiCl, CdCl₂, CuCl₂, SnCl₂, ZnCl₂, LaCl₃, YCl₃ i SnCl₄ [52, 53].

Таблиця 1.1

Типи	Загальна формула	Пояснення
Ι	Cat ⁺ X ⁻ <i>z</i> Y	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
II	$Cat^{+}X^{-}zMCl_{x} \cdot yH_{2}O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	Cat ⁺ X [−] <i>z</i> RZ	$Z = CONH_2$, COOH, OH
IV	$MCl_{x} + RZ = MCl_{x-1}^{+} \cdot RZ + MCl_{x+1}^{-}$	M = Al, Zn, Cr;
		$Z = CONH_2, OH$

Класифікація DES (згідно з даними [51])

Діапазон негідратованих галогенідів металів, які мають відповідну низьку температуру плавлення, необхідну для формування DES типу I, є обмеженим. Однак спектр використання низькотемпературних евтектичних розчинників може бути збільшений за допомогою гідратованих галогенідів металів та холіну хлориду (II тип DES). Відносно низька вартість багатьох солей гідратованих металів у поєднанні з властивою їм інертністю до повітря і вологи робить їх придатними для використання у великомасштабних промислових процесах.

Евтектики типу III утворені, як правило, з холін хлориду та донорів водневих зв'язків [54, 55]. На сьогоднішній день було використано низку

донорів водневих зв'язків: це аміди, карбонові кислоти та багатоатомні спирти (рисунок 1.1). Ці іонні рідини (DES III типу) прості в приготуванні і відносно інертні до води; більшість з них схильні до біодеструкції і мають відносно низьку вартість. Фізичні та хімічні властивості рідини залежать від донора водневого зв'язку і можуть бути легко адаптовані для конкретних задач і застосувань. Хоча електрохімічні вікна помітно менші, ніж характерні для деяких «класичних» іонних рідин, вони все ж є достатньо широкими, щоб мати можливість електроосадження електронегативних металів з високим виходом за струмом. Цей клас DES є особливо універсальним, з широким спектром можливих галузей застосування, включаючи видалення гліцерину з біодизеля [56], обробку оксидів металів [55], і синтез похідних целюлози [57].



Рисунок 1.1 – Найпоширеніші компоненти DES: холін хлорид (а), карбамід (б), етиленгліколь (в), малонова кислота (г)

Найвідомішими представниками низькотемпературних евтектичних розчинників третього типу є так звані reline, ethaline та gliceline, що являють собою евтектичні суміші холін хлориду та карбаміду, етиленгліколю чи гліцерину, відповідно, при молярному співвідношенні компонентів 1ChCl:2HBD (де HBD – донор водневого зв'язку (hydrogen bond donor), тобто

карбамід, етиленгліколь або гліцерин, відповідно). Температури замерзання цих сумішей набагато нижчі, ніж окремих компонентів, з яких вони складаються [51, 58].

Особливістю типу IV DES є неорганічна природа катіона Cat⁺ (Al, Cr, Zn), що відрізняє ці суміші від інших типів, у яких катіон є органічним [59]. Неорганічні катіони не схильні до утворення DES через високу густину заряду. Але було показано, що суміші окремих галогенідів металів з карбамідом здатні утворювати евтектики з температурою плавлення <150°C.

Більшість іонних рідин, які є рідкими за нормальних умов, утворюються за допомогою органічного катіону, як правило, на основі амонієвих, фосфонієвих та сульфонієвих частинок. Неорганічні катіони зазвичай не утворюють евтектики з низькою температурою плавлення через їх високу густину заряду; однак попередні дослідження показали, що суміші галогенідів металів із сечовиною можуть утворювати евтектику із температурою плавлення <150°C [60, 61].

Показано, що фізико-хімічні й експлуатаційні характеристики деяких електрохімічних систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників можна покращити додаванням певної кількості води до їх складу [62-69]. У цьому контексті молекули води, додані до DES, можна розглядати як особливий донор водневого зв'язку.

Було досліджено [64] вплив добавки води на властивості IL на основі імідазолію. Додаткова вода значно покращує фізико-хімічні властивості єлектролічних систем, зокрема, сприяє зниженню їх в'язкості. Структурні зміни в таких сумішах свідчать про можливе утворення водневого зв'язку за участю молекул води.

Авторами [70] вивчено вплив добавок води на властивості DES, що складається з холін хлориду та карбаміду (тобто, reline). Показано, що зі збільшенням концентрації води спостерігались зміни значень густини, показника заломлення та рН. У той же час, добавки води до reline приводять до значних змін в'язкості та електропровідності.

Досліджено [166] вплив вмісту води у низькотемпературних евтектичних іонних рідинах, що містять CrCl₃, ChCl і H₂O у молярних співвідношеннях 1:0,5:х та 1:2,5:*х*, відповідно, де x = 6, 9, 12, 15 або 18, на густину, в'язкість поверхневий натяг та електропровідність в інтервалі температур від 25 до 80°C. Показано, що введення додаткової води та підвищення температури сприяють зменшенню густини, поверхневого натягу, в'язкості та суттєвому підвищенню електропровідності. Розрахунки, проведені на підставі теорії вакансій, показали, що при зростанні кількості води збільшується середній розмір дірок у іонній рідині, що приводить до полегшення рухомості іонів і зниження енергій активації в'язкої течії та електропровідності у системі.

1.4 Електроосадження металевого Ni-покриття

Нікелеві електропокриття широко використовуються для корозійного захисту, декоративного застосування і виготовлення друкованих електронних схем [71-83]. У 1916 році Олівер П. Уоттс розробив склад електроліту загального призначення (нікель сульфат, нікель хлорид та борна кислота) [74], який з тих пір широко використовується в промислових процесах для отримання ряду функціональних і декоративних нікелевих покриттів [75-79]. Зміна морфології покриття та інших фізичних властивостей досягається за допомогою різних органічних і неорганічних добавок, які приводять до покращення зовнішнього вигляду і мікровирівнювання електроосадів нікелю [80, 81]. Але з іншого боку, електроліт Уотса в процесі електроосадження повинен експлуатуватися під суворим і пильним контролем процесу. Невеликі зміни в складі і рН можуть впливати на морфологію осадів, властивості покриття та на адгезію.

Для усунення недоліків процесу гальванічного осадження з водних розчинів (низька ефективність струму, суворий контроль процесу, складність складу ванни і добавок) доцільно використовувати електроліти на основі IL, та, особливо, DES. Цей напрямок в даний час привертає до себе значну увагу завдяки здатності осаджувати метали та металеві сплави, які неможливо осаджувати з водних розчинів. Однак існують принципові відмінності між молекулярним розчинником та іонними електролітами DES, і вони, безсумнівно, змінюють спосіб зародження і зростання металу на поверхні. Раніше було проведено кілька досліджень електрохімічного осадження нікелю і нікелевих сплавів (наприклад, Zn, Sn, Co aбо P) з DES [72, 82-87]. Усі ці дослідження були зосереджені на електрохімічному осадженні системи металу або сплавів з одного електроліту на основі DES. Але раніше не було проведено жодної роботи щодо порівняння властивостей металів, осаджених з водних розчинів, з властивостями покриттів, осаджених з іонних рідин, при абсолютно однакових умовах [88-90].

Одним з найбільш ефективних електролітів DES є стехіометрична суміш етиленгліколю і холін хлориду в співвідношенні 2:1 (відомий як ethaline). Було продемонстровано електроосадження сплавів Zn, Cr, Ag, Ni, Zn-Sn і композитів Cu з ethaline [54, 91, 92]. Морфологія металевого осаду в більшості випадків помітно відрізняється від морфології одержуваного осаду цього ж металу з водних розчинів, і в значній мірі залежить від складу електроліту і робочих умов процесу [92]. У роботі [93] було описано дослідження електроосадження нікелю з трьох порівняльних розчинів нікелю, а саме:

1. Нікелева ванна Уотса: 1,14 моль/дм³ NiSO₄, 0,51 моль/дм³ NaCl,

0,65 моль/дм³ В(ОН)₃ у воді;

2. Водний розчин: 1,14 моль/дм³ NiCl₂·6H₂O у воді;

3. Ethaline: 1,14 моль/дм³ NiCl₂·6H₂O в 1ChCl: 2етиленгліколь.

Було показано, що за однакових умов (концентрації та температури) нікель можна електроосаджувати з DES та двох водних розчинів. Показано, що в'язкість та електропровідність не впливають на обмеження швидкості електроосадження металів. DES сприяє утворенню нанокристалічної

морфології осаду, тоді як у двох водних розчинах утворюються мікрокристалічні осади.

Проведені дослідження [94] показали можливість використання досить великих концентрацій сполук Ni (II) (0-1,68 M NiCl₂·6H₂O та 0-1 M NiSO₄·7H₂O) у низькотемпературних евтектичних розчинниках, що містять холін хлорид. Такі низькотемпературні розплави характеризуються високою стабільністю в часі і залишаються рідкими при температурі 25-30°C. Циклічні вольтамперограми свідчили про зменшення потенціалу відновлення Ni(II) приблизно на -1,05 B (відносно Ag-електроду порівняння) для низьких робочих температури (30°C), які зміщуються до більш позитивних значень із збільшенням температури (до -0,75÷-0,88 B при 80°C). Катодний граничний струм зростає з підвищенням температури, а аніонна природа суттєво не впливає на катодний процес.

Було показано [94], що отримані осади Ni добре зчеплені з мідною основою, і морфологія поверхонь свідчить про наявність деяких тріщин, які надалі можуть впливати на корозію. Згідно з дослідженнями рентгенівських вимірювань (XRD), середні розміри кристалітів становили 9,2 – 14,4 нм. Були рекомендовані робочі температури в діапазоні 60-80°C і застосування густини струму в межах 40-150 мА/см² щоб забезпечити швидкість осадження 0,1-0,4 мкм/хв.

У роботі [72] показано, що IL на основі евтектичних сумішей холін хлориду і донорів водневих зв'язків, таких як етиленгліколь або карбамід, можуть використовуватися для осадження Ni методом гальванічного заміщення. Осади нікелю товщиною до кількох мікрон були отримані гальванічним заміщенням з іонної рідини на основі етиленгліколю на мідній основі при температурі понад 70°C без використання каталізаторів. Гладкий, щільний і добре прилягаючий нікель яскравого металевого кольору може бути електроосаджений на катоді зі сталі і міді з ethaline та IL на основі reline, що містять NiCl₂·6H₂O, при температурі від 50°C до 100°C. Гальванічні осади, отримані при потенціалі осадження до -0,50 B та при густині струму до -5,0 А/м², дуже гладкі, щільні, з хорошим приляганням до основи.

На підставі отриманих експериментальних результатів [95] запропоновано кілька електрохімічних процесів для отримання адгезійних, рівномірних покриттів Ni та сплавів Ni, відповідно, Ni-Mo та Ni-Sn з деяких IL на основі хлориду.

Отримані зародки Ni рівномірно прилягають до мідної основи. Для осадження зі швидкістю 0,1-0,4 мкм/хв рекомендуються робочі температури в діапазоні 60-80°С та густини струму у межах 4-15 А/дм².

Було досліджено [95] електроосадження сплавів Ni-Mo з різних типів IL на основі холін хлориду, що містять Mo (IV). Згідно з дослідженнями EDX, вміст Mo у сплаві було визначено в діапазоні 1,8-5,5% з застосованою густиною струму від 2 до 8 А/дм².

Покриття зі сплаву Ni-Sn були успішно отримані з IL на основі холін хлориду - етиленгліколю, що характеризуються хорошим зчепленням до основи та однорідністю з дуже яскравим. Морфологія поверхні сплаву Ni-Sn залежить від робочих параметрів, однак склад виявився достатньо незмінним, незалежно від значення густини струму.

1.5 Композиційні покриття, отримані з дисперсних систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників

Композитні електропокриття (КЕП) з металевою матрицею мають широке застосування в промисловості завдяки своїм чудовим властивостям, таким як зносостійкість, самозмащення, корозійна стійкість і стійкість до окислення [96-100]. Електроосадження є простим і ефективним методом виготовлення композиційних покриттів. До теперішнього часу були широко вивчені електроосадження КЕП, що містять різні частинки другої фази, такі як тверді оксиди (Al₂O₃ [97, 101] CeO₂ [102, 103] TiO₂ [104-108]), карбіди (SiC [109, 110], WC [111, 112]), тверді мастила (MoS₂ [113, 114], графіт [99]),

алмаз [115] і вуглецеві нанотрубки [116, 117]. Найбільш поширеними є композити на основі нікелю [106, 118]. Це обумовлено широким використанням самих нікелевих покриттів, які досить тверді і корозійностійкі при середніх умовах експлуатації.

Композиційне електрохімічне покриття Ni/TiO₂ є одним з найбільш досліджуваних композитів. Це пов'язано з тим, що ці покриття мають ряд переважних експлуатаційних властивостей, таких як фотокаталітична активність, висока антикорозійна стійкість, механічні властивості, та гідрофільність [106, 119]. КЕП на основі ТіО₂ широко використовуються у сонячних елементах, фотокаталізаторах, самоочищувальних покриттях, і т. д. У роботах [120-122] КЕП Ni/TiO₂ було показано. ЩО можуть використовуватися в якості захисних покриттів для спечених магнітів NdFeB.

КЕП Ni/TiO₂ характеризуються меншим розміром зерна у порівнянні з чистим металевим Ni покриттям, що сприяє збільшенню міцності, твердості і каталітичної активності в реакції електрохімічного окислення метанолу [107].

Дисперсні частинки ТіО₂ в КЕП нікелевої матриці перешкоджають переміщенню дислокацій. До того ж частинки ТіО₂ уповільнюють ріст кристалів [123] і, відповідно до закону Холла-Петча, мікротвердість покриття збільшується.

Показано [118, 124], що інкорпорування TiO_2 в нікелеву матрицю призводить до зміни морфології поверхні та структури композиційних покриттів. Наявність частинок TiO_2 в нікелевій матриці призводить до підвищення внутрішніх напружень, мікротвердості і фотокаталітичної активності покриттів. Показано, що фотокаталітична активність композитів Ni/TiO₂ безпосередньо пов'язано зі ступенем заповнення їх поверхні частинками TiO₂.

Однак низька дисперсійна стабільність частинок в електроліті та їх низький вміст у матриці металу є двома ключовими проблемами для електролітичного покриття КЕП з водних розчинів, тому рівномірне і масове

осадження частинок другої фази в КЕП є складним завданням без додавання поверхнево-активних речовин або диспергаторів. Однорідна дисперсія частинок другої фази в електроліті є ключовим фактором отриманих композитних покриттів з гарними властивостями. Тому існує велика зацікавленість в отриманні сумісного розчинника, який міг би стабільно диспергувати частинки другої фази.

На відміну від водних розчинів, IL, як правило, мають більш високу в'язкість і іонну силу, що є сприятливим для процесу співосадження металевих матричних композиційних покриттів [88]. Висока в'язкість IL може ефективно знизити швидкість схоплювання твердих частинок і поліпшити стійкість частинок у гальванічній ванні. Висока іонна сила IL може також послабити взаємодію твердих частинок і запобігти агломерації частинок в електроліті. На сьогоднішній день все ще важко досягти масштабного застосування IL, головним чином через високу чутливість до вологи, складний процес підготовки та очищення.

В цьому контексті, перспективним для осадження КЕП є застосування електролітів на основі DES, оскільки вони володіють не тільки перевагами IL, але також стійкі до вологи і повітря, дешеві, екологічні та прості в синтезі [50, 51, 54-57].

Ебботт зі співавторами [125] вперше вивчили можливість електроосадження композиційних покриттів з двох видів DES (ChCl : 2етиленгліколь і ChCl : 2карбамід, тобто ethaline i reline, відповідно) в 2007 році. Ними було вивчено поведінку осадження мідно-матричних [126] та сріблясто-матричних [127] композитних покриттів у DES з мікро- та нанорозмірними частинками (Al₂O₃ та SiC). Результати показали, що частинки Al₂O₃ і SiC з різними розмірами можуть стабільно диспергувати в DES без будь-яких добавок і перемішування. Максимальний вміст частинок, що входять до складу композиційного покриття, може досягати 27,3 мас. %.

Також було досліджено [128], що багатостінні вуглецеві нанотрубки можуть бути добре дисперговані у reline більше 30 днів, і однорідно

співосаджуватися з нікелевою матрицею. Виявлено [129], що частинки багатостінних вуглецевих нанотрубок, які дуже важко диспергують у водному розчині, можуть стабільно диспергувати у reline без добавок. Отримані композитні покриття показали набагато більш високу зносостійкість, ніж чисті Ni-покриття.

Всі ці вищезгадані роботи чітко показали, що DES можуть бути використані як відповідний розчинник для процесу співосадження, і показали багатообіцяючі застосування при електроосадженні високоякісних КЕП.

Проведені дослідження співосадження з водних розчинів показали, що на характеристики композитного покриття впливають три глобальних фактори, а саме: (1) густина прикладеного струму, (2) тип і концентрація частинок і (3) перемішування ванни або рух електрода [130]. Однак не часто приділяється увага впливам цих експериментальних параметрів у DES на процес співосадження та властивості покриття.

У роботі [131] показана можливість електроосадження композитних покриттів Ni/SiO₂ з ethaline з підвищеною стійкістю до корозії. Наночастинки SiO₂ показують відмінну стабільність дисперсії в DES без будь-яких стабілізуючих добавок. Наявність наночастинок SiO₂ має великий вплив на процес зародження, мікроструктуру та склад покриттів Ni. Максимальний вміст частинок складав 4,69 мас. % з DES без будь-яких добавок. У порівнянні з чистим покриттям Ni, нанокомпозитні покриття Ni/SiO₂ виявляють набагато кращу стійкість до корозії, яка збільшується за рахунок збільшення вмісту SiO₂ у покриттях.

Авторами [126] показано, що IL на основі евтектичних сумішей холін хлориду з карбамідом або етиленгліколем, можуть використовуватися як електрохімічні розчинники для електроосадження міді. В обох рідинах ефективність струму для осадження Cu близька до 100%. Були також отримані композиційні покриття Cu з наночастинками Al₂O₃ та SiC, в яких вміст цих частинок сильно залежить від концентрації частинок у розчині, але
значною мірою не залежать від концентрації іона металу міді чи тривалості часу.

У роботі [132] ethaline був використаний як розчинник для імпульсним композиційного електроосадження струмом покриття 3 матрицею Ni, що містить мікро- або нанорозмірні частинки SiC. Вивчена електрохімічна поведінка та механізм зародження / зростання процесу співосадження Ni з різними розмірами частинок SiC. Був досліджений вплив концентрації частинок, густини струму і швидкості перемішування на отримання мікро- або нанорозмірів частинок SiC в композиційних покриттях [132]. Вміст мікро- і наночастинок SiC, включений в матрицю Ni, при різних концентраціях частинок, густини струму і швидкості перемішування відбуваються однакові тенденції до змін, тобто вміст SiC в композиційних покриттях збільшується до максимуму, а потім зменшується. Розмір частинок SiC суттєво впливав на процес зародження / зростання та мікроструктуру покриттів. Максимальний вміст мікро- та нанорозмірних частинок SiC, включених до матриці Ni, становив до 12,80 мас. %, Ta 5,37 мас. % відповідно. Композиції Ni-SiC показали чудову зносостійкість завдяки меншому коефіцієнту тертя та більш високій твердості, ніж у чистого Ni покриття.

1.6 Постановка задачі дослідження

Як випливає з літературних даних, на подальший прогрес у розробці електрохімічних систем для осадження Ni та композиційних покриттів з електролітів на основі Ni(II) слід розраховувати при використанні неводних систем. Найбільш привабливими та перспективними серед таких систем є іонні рідини, зокрема низькотемпературні евтектичні розчинники.

Як випливає з літературних даних, дослідження процесів електроосадження нікелю з DES наразі є новітнім напрямком, і опублікована низка робіт, присвячених цій науковій проблематиці. Показана принципова

можливість електрохімічного осадження нікелю, його сплавів та композитів з електролітів на основі DES другого та третього типів.

Показана також можливість безструмового осадження нікелю з таких систем за умов високої температури. Отримані дані стосовно кінетики електрохімічних процесів, певних властивостей утворюваних покриттів. Велика увага приділена також вивченню стадій нуклеації та росту зародків. Проведено дослідження впливу електроліту на швидкість осадження, ефективність струму та морфологію осадів. Була розглянута можливість гальванічного осадження композиційних покриттів с DES. Але, отримані дані є обмеженими і недостатньо розгорнутими, тому залишається широке коло не розв'язаних важливих наукових проблем.

Також недостатньо розглянуто питання впливу добавок води в системи на основі DES на фізико-хімічні характеристики електролітів та процеси електроосадження нікелю, характер впливу вмісту води, а також інших компонентів електролітів та температури на комплекс властивостей цих систем. У літературі наявна обмежена кількість інформації стосовно впливу складу електроліту та режимів електролізу на параметри, що характеризують електроосадження (вихід за струмом, швидкість осадження, склад осаду тощо).

Спираючись на літературні дані з'ясовано, що композиційні покриття, отримані з водних електролітів, мають вельми корисні функціональні властивості, зокрема покриття з вмістом частинок ТіО₂. Але залишається недостатньо вивченим питання стосовно можливості електроосадження таких нікелевих композиційних покриттів зі суспензійних електролітів на основі DES, що містять дисперсні частинки ТіО₂, та не встановлені умови, за яких можливо отримати високоякісні покриття.

Окрім того, практично не досліджені властивості нікелевих та композиційних покриттів, електроосаджених з DES, зокрема захисні, корозійні та електрокаталітичні.

Дана робота присвячена встановленню основних закономірностей електрохімічного синтезу нікелевих та композиційних гальванопокриттів з систем на основі іонних рідин, що і визначає її актуальність, наукове і практичне значення.

РОЗДІЛ 2

Методика досліджень

2.1 Приготування електролітів

Для приготування електролітів використовували наступні реактиви: холін хлорид (ChCl, перед використанням перекристалізовували з ізопропанолу, потім фільтрували і сушили у вакуумі), етиленгліколь (C₂H₄(OH)₂, або EG, Aldrich, > 98% чистоти), нікель(II) хлорид гексагідрат (NiCl₂·6H₂O, Aldrich, > 98% чистоти), дистильовану воду та титан діоксид (Degussa P 25, Evonik, Germany, представляє суміш анатазу і рутилу (80:20), із середнім діаметром частинок 25-30 нм).

Іонну рідину (відому як «ethaline» [46, 74]) готували відповідно до літературних рекомендацій [92] шляхом змішування холін хлориду та етиленгліколю у співвідношенні 1:2. Цю евтектичну суміш витримували в термостатичному нагрівачі Flüssigkeitsthermostate Baureihe U/UH8 ($\pm 0,01^{\circ}$ C) при 70 °C протягом години і перемішували до утворення однорідної безбарвної рідини. До отриманого DES додавали невеликими порціями NiCl₂·6H₂O і суміш перемішували при тій же температурі до утворення зеленої гомогенної рідини. Потім (при необхідності) додавали до суміші необхідну кількість додаткової дистильованої води і перемішували при тій же підвищеній температурі, щоб отримати однорідну рідку суміш.

Для приготування суспензійного електроліту, після змішування NiCl₂·6H₂O з ethaline за вищезазначеними рекомендаціями, при температурі 70°C та перемішуванні на магнітній мішалці протягом години додавали нанопорошок діоксиду титану невеликими рівномірними порціями. Нанопорошок TiO₂ був використаний без попередньої обробки. Для досягнення рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі електроліту також здійснювали його ультразвукове оброблення диспергатором УЗДН-А (22,4 кГц, 340 Вт/дм³, 1 год).

Для досліджень використовували електроліти наступного складу: 1) 1ChCl:2EG:NiCl₂·6H₂O (де числа перед формулою вказують на молярні співвідношення, а NiCl₂·6H₂O з концентраціями 0,1, 0,2, 0,5 або 1 М); 2) 1ChCl:2EG:1NiCl₂·xH₂O (де x – сумарний вміст води, 6, 9, 12, 15 або 18 (числа вказують на мольні співвідношення));

3) 1ChCl:2EG:NiCl₂·6H₂O (1 M) з додаванням дисперсної фази TiO₂ (з концентраціями 1, 2, 5, 10 або 15 г/дм³).

2.2 Фізико-хімічні властивості електролітів

2.2.1 Вимірювання густини, в'язкості, поверхневого натягу та електропровідності

Густину низькотемпературних евтектичних розчинників вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл, в'язкість – термостатованим віскозиметром ВПЖ-3 (рис. 2.1 а) (константа віскозиметра 0,1760 мм²/c²).

Поверхневий натяг визначали методом Вільгельмі [133]. В основі методу покладений принцип виміру сили, необхідної для компенсації впливу на платинову пластину Вільгельмі сили поверхневого натягу на межі розчин / повітря (рис. 2.1 б). Пластина, товщиною 2,5·10⁻⁴ м та периметром змочування 0,1185 м, була ретельно очищена та потім відпалена у полум'ї перед кожним вимірюванням для забезпечення повного змочування. Силу, що діяла на пластину, вимірювали за допомогою цифрових аналітичних вагів Vibra HT-120 (Shinko Denshi, Японія).



Рисунок 2.1 – Термостатований віскозиметр ВПЖ-3 (а); Схема визначення поверхневого натягу методом Вільгельмі (б)

Вимірювання електропровідності проводили за допомогою реохордного моста Кольрауша Р-38 (частота змінного струму 510 Гц, стала скляної посудини для вимірювання опору, визначена за 0,02 н. розчином КСl, дорівнювала 44,24 м⁻¹). Для вимірювання електропровідності використовували термостатовану скляну комірку з двома Pt-електродами, на які був нанесений електролітичний шар губчатої Pt.

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

2.2.2 Седиментаційний аналіз

Седиментаційний аналіз суспензій проводили методом седиментації у гравітаційному полі. Для розрахунку розмірів наночастинок вимірювали швидкість осідання дисперсної фази. Перед аналізом суспензії добре перемішували та здійснювали ультразвукове оброблення диспергатором УЗДН-А (22,4 кГц, 340 Вт/дм³, 1 год).

Криві седиментації отримували за допомогою цифрових аналітичних вагів Vibra HT-120 (Shinko Denshi, Японія). Схема установки для седиментаційного аналізу наведена на рис. 2.2.



1 – комп'ютер; 2 – цифрові аналітичні ваги; 3 – скляний циліндр з досліджуваною суспензією; 4 – кругла чашечка для зважування осаду; 5 – штанга чашечки

Рисунок 2.2 – Схема установки для седиментаційного методу аналізу

Основою седиментаційного метода аналізу дисперсної системи у гравітаційному полі є залежність швидкості осадження частинок дисперсної фази від їх розмірів:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}} = K\sqrt{v} = K\sqrt{\frac{H}{\tau}},$$
(2.1)

де r – радіус частинок, м; H – висота осадження частинок, м; τ – час осадження, с; $v = \frac{H}{\tau}$ – швидкість осадження частинок, м/с; η – динамічна в'язкість, Па·с; g – прискорення вільного падіння, 9,81 м/с²; ρ і ρ_0 густини дисперсної фази і дисперсійного середовища, відповідно, кг/м³; $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)g}}$ – постійна, що залежить від властивостей частинок та дисперсного середовища.

Кінетичні криві осадження – криві седиментації – являють собою залежність маси осадженої речовини від часу осадження. Їх оброблювали за методикою, описаною в [134].

2.3 Вольтамперні дослідження кінетики електродних процесів

Циклічні вольтамперограми реєстрували за допомогою керованого комп'ютером потенціостата Potentiostat / Galvanostat Reference 3000 (Gamry, США). Падіння омічного потенціалу вимірювалося та автоматично компенсувалося вбудованим іR-компенсатором потенціостату. Всі електрохімічні експерименти проводилися в термостатованій скляній комірці за триелектродною схемою.

Робочий електрод являв собою впаяний у скло торцевий платиновий циліндр, на який перед кожним експериментом наносилося нікелеве покриття з водного електроліту, що містив ($\Gamma/дм^3$): 265 NiSO₄·7H₂O, 75 NiCl₂·6H₂O i 45 H₃BO₃, pH 3,95. Гальваноосади Ni були отримані при густині струму 1 A/дм² і температурі 50°C, товщина осадів становила приблизно 20 мкм. Загальна (видима) поверхня робочого електроду становила 1,26 см².

Нікелеву пластину (99.99% Ni) використовували як протиелектрод. Катодні та анодні простори були розділені діафрагмою з пористого скла. Усі потенціали вимірювали відносно електрода порівняння – Ад-дрота, який широко використовується в DES [94]. Обробку одержаних експериментальних даних здійснювали за допомогою програмного забезпечення Gamry Echem Analyst.

2.4 Електроосадження металевих та композиційних покриттів Ni/TiO₂
 (P25 Degussa) з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline

Електроосадження нікелю проводили у термостатованій скляній комірці. Ni осаджували на дисковий електрод з мідної фольги (S = 7,07 см²), закріпленої у пластиковій касеті. Перед кожним експериментом поверхню мідної фольги обробляли суспензією віденського вапна, потім промивали розчином соляної кислоти і дистильованою водою, та просушували. Електроосадження здійснювали при постійному значенні густини струму. Вихід за струмом реакції електроосадження нікелю розраховували шляхом зіставлення приростів ваги катодів, розташованих в електроліті осадження і в мідному кулонометрі [135], послідовно увімкненого в електричне коло (рис. 2.3).



1 – мідний кулонометр; 2 – термостатована комірка; 3 – пластикова касета; 4 – анод; 5 – катод

Рисунок 2.3 – Схема установки для електроосадження Ni покриттів

Для електролітичного покриття Ni/TiO₂ композитів як основу використовували золоту пластину (S = 3,54 см²), закріплену у пластиковій касеті. Перед кожним експериментом поверхня золотого електрода оброблялася оксидом магнію, активувалася протягом декількох хвилин у водному розчині HCl (1:1), потім ретельно промивалась бідистильованою водою і просушувалася. Електроосадження композиційних покриттів Ni/TiO₂ здійснювали в умовах безперервного перемішування електроліту магнітною мішалкою, швидкість перемішування варіювали від 300 до 800 об/хв. Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі у звичайній скляній комірці (рис. 2.4). Температура електроліту контролювалася термопарою, що має синхронізацію з вбудованим нагрівачем магнітної мішалки. Катодну густину струму змінювали в інтервалі від 1 до 15 мA/см².



1 – магнітна мішалка; 2 – магнітний якір; 3 – пластикова касета; 4 – анод; 5 – катод; 6 – термопара

Рисунок 2.4 – Схема установки для електроосадження Ni/TiO₂ композитів

Для забезпечення гальваностатичного режиму електролізу застосовували стабілізоване джерело живлення Electronics 30V 6A. У всіх

експериментах використовували розчинний нікелевий анод без розділення анодного і катодного просторів. Тривалість електролізу підбирали таким чином, щоб товщина осадів становила приблизно 20 мкм.

2.5 Дослідження морфології, мікроструктури, корозійних та фотокаталітичних властивостей покриттів

Корозійну стійкість Ni покриттів оцінювали методом отримання спектрів електродного імпедансу з використанням природно-аерованого водного розчину 0,05 M H₂SO₄ при 25°C як агресивне середовище. Допоміжним електродом слугувала Pt сітка, площа поверхні якої істотно перевищувала видиму площу поверхні робочого електроду. Потенціали вимірювали відносно насиченого Ag/AgCl електроду і перераховували у шкалу стандартного водневого електрода.

Корозійну стійкість синтезованих Ni/TiO₂ композиційних покриттів оцінювали з використанням водного розчину 3% NaCl як агресивного середовища при 25°C. У цій серії експериментів як основу для електролітичного покриття використовували пластинки з маловуглецевої сталі. Товщина осадів становила приблизно 20 мкм.

Електродний імпеданс вимірювали при стаціонарному (безструмовому) потенціалі в інтервалі частот від 0,01 Гц до 100 кГц при амплітуді синусоїдального змінного струму, що дорівнювала 5 мВ. Омічна складова потенціалу автоматично компенсувалася з використанням компенсатора, що вбудований у потенціостат. Допоміжним електродом був пористий графіт, площа поверхні якого значно перевищувала площу робочого електрода. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння і перераховували у шкалу стандартного водневого електрода. Дані спектрів електродного імпедансу обробляли (розробка еквівалентної електричної схеми та визначення кількісних характеристик

параметрів елементів схеми) з використанням пакета програмного забезпечення Gamry Elchem Analyst.

Усі вольтамперні та імпедансометричні дослідження проводилися у термостатованій скляній комірці з трьома електродами, де електродні простори розмежовані скляною пористою діафрагмою, та за допомогою потенціостату Potentiostat / Galvanostat Reference 3000 (Gamry).

Морфологію поверхні Ni гальванопокриттів і Ni/TiO₂ композитів досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JSM-360 JEOL (SEM) та Zeiss EVO 40XVP у режимі детектування вторинних електронів.

Хімічний склад поверхні осадів визначали методом енергорозсіювального рентгенівського аналізу (EDX) з використанням приставки Oxford INCA Energy 350, вбудованої в скануючий електронний мікроскоп. Склад композиційних покриттів Ni/TiO₂ також визначали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу (спектрометр "SPRUT").

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) Ni покриттів проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра Shimadzu XRD6000 (Japan), забезпеченого Cu- K_{α} джерелом випромінювання. Аналіз Ni/TiO₂ композитів проводили рентгенівським дифрактометром ДРОН–3.0 у монохроматизованому Co- K_{α} випромінюванні. Розміри кристалітів оцінювали за рівнянням Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \cdot \frac{180^{\circ}}{\pi},$$
(2.2)

де D – середній розмір кристалів, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (1,78901 Å), K – константа (зазвичай приймається 0,94) β – скоригована ширина піку на половині его висоти, θ – кут розсіювання.

Мікротвердість по Віккерсу (HV) визначали за допомогою установки ПМТ-3 при навантаженні 100 г, при цьому товщина осаду була не менше 20

мкм. При вимірюванні мікротвердості в якості індентору використовували правильну чотиригранну алмазну пірамідку з кутом при вершині 136°.

Значення мікротвердості визначали за формулою [136]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2}.\tag{2.3}$$

Середнє значення мікротвердості осаду розраховували як результат п'яти незалежних вимірювань.

Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Ni/TiO₂ тестували у спеціально сконструйованій установці, схема якої зображена на рис. 2.5.



1 – УФ-лампа; 2 – композиційне покриття; 3 – розчин барвника; 4 – магнітний якір; 5 – магнітна мішалка

Рисунок 2.5 – Установка для оцінки фотокаталітичних властивостей композиційних покриттів Ni/TiO₂

Покриття з товщиною близько 20 мкм осаджували на пластинки з маловуглецевої сталі. Метиленовий синій (МС) був використаний як тестовий органічний барвник. Його фотохімічну деструкцію оцінювали у який піддавався впливу УФ-випромінювання водному розчині, В 180-275 нм. спектральному діапазоні Як джерело випромінювання використовували ультрафіолетову лампу ОУФБ-04, яка була розташована над розчином барвника (приблизно 10 см від поверхні розчину). Кінетику деколоризації вивчали протягом 105 хв при температурі 25°С. Вміст барвника МС в розчині визначали за кількістю поглинутого світла, виміряного на світофільтрі з довжиною хвилі 670 нм.

РОЗДІЛ З

Фізико-хімічні властивості електролітів нікелювання на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline

3.1 Вплив добавки води на основні фізико-хімічні характеристики електролітів (густина, в'язкість, поверхневий натяг, електропровідність, pH)

У даній роботі для електрохімічного осадження нікелевих покриттів були обрані системи, що містять холін хлорид, етиленгліколь та нікель хлорид (у вигляді гексагідратної солі), і відносяться до Ш-го типу запропонованої раніше класифікації DES [51]. Метою було вивчення впливу вмісту води на деякі фізико-хімічні властивості рідких сумішей, що містять холін хлорид, етиленгліколь, нікель хлорид (у вигляді гексагідратної солі) і воду в молярному співвідношенні 1:2:1:x (де x дорівнював 6, 9, 12 або 18). Ми визначали густину, в'язкість, питому електропровідність, поверхневий натяг і pH рідких сумішей. Виміри проводилися за температур від 25 до 80°С.

Як і очікувалося, температурні залежності густини від температури є лінійними (рис. 3.1). Низхідний характер залежності густини від температури, як відомо, є типовим, оскільки підвищення температури приводить до збільшення рухливості молекул DES і, відповідно, відбувається термічне розширення об'єму рідини [137].



Рисунок 3.1 – Залежність густини (ρ) сумішей ethaline + NiCl₂·*x*H₂O від температури (T).

Густини систем, що містять ethaline + NiCl₂·*x*H₂O, помітно більші, ніж у чистого ethaline (1,12 г/см³ при 25°C [138]). Як відомо, іонні рідини містять порожні вакансії або дірки, розмір яких визначає густина рідини [59]. Підвищена густина сумішей ethaline + NiCl₂·*x*H₂O передбачає зменшення середнього радіусу вакансій в порівнянні з чистим ethaline. Збільшення кількості води в DES значно знижує густину. Аналогічний ефект раніше спостерігався для DES, що складається з карбаміду і холін хлориду (так званий «reline») [139].

Відповідно до результатів, отриманих в роботі [139], компоненти DES взаємодіють з водою, і таким чином водневі зв'язки між ними поступово послаблюються зі збільшенням вмісту води. Напевне що подібне явище може відбуватися і в ethaline.

Відомо, що поверхневий натяг характеризує когезійну силу між молекулами рідини на поверхні. На рис. 3.2 показано вплив температури на поверхневий натяг сумішей ethaline + NiCl₂·*x*H₂O.



Рисунок 3.2 – Залежність поверхневого натягу (σ) сумішей ethaline + NiCl₂·*x*H₂O та чистої води від температури (*T*).

Для систематизації отриманих даних температурні залежності поверхневого натягу для систем з різним складом були апроксимовані згідно наступним лінійним співвідношенням:

$$\sigma = a + bT, \tag{3.1}$$

де σ - поверхневий натяг (мН/м), T - температура (°С), а a і b - константи.

Значення a та b для досліджуваних сумішей ethaline + NiCl₂·xH₂O, а також для чистої води наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Система	a	b	R^2
Ethaline + NiCl ₂ · $6H_2O$	82,54	-0,1562	0,998
Ethaline + NiCl ₂ ·9H ₂ O	81,06	-0,1552	0,983
Ethaline + NiCl ₂ · 12H ₂ O	79,29	-0,1546	0,988
Ethaline + NiCl ₂ · 18H ₂ O	77,43	-0,1540	0,999
H ₂ O	76,14	-0,1654	0,999

Параметри температурних залежностей поверхневого натягу

Примітка: *R*² – коефіцієнт лінійної кореляції.

Слід зазначити, що отримані значення поверхневого натягу для сумішей ethaline + NiCl₂·*x*H₂O більші, ніж у чистої води. Зі збільшенням вмісту води поверхневий натяг наближається до значень, характерних для чистої води.

Добре відомо, що рух іонів в DES описується теорією вакансій (або дірок) [59, 140-142]. Іонні рідини містять дірки або порожнечі, що утворюються внаслідок термічних флуктуацій локальної густини. Вакансії випадкового положення та розміру знаходяться у постійному русі. Іон або молекула можуть рухатися лише за умови, що безпосередньо поряд з нею є порожнеча (або дірка) відповідного розміру.

Середній розмір дірок визначається наступним рівнянням [143]:

$$4\pi r^2 = 3.5 \frac{kT}{\sigma},\tag{3.2}$$

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

Проведені розрахунки показали, що середній радіус дірок у досліджуваних системах знаходиться в діапазоні від 1,39 Å до 1,46 Å, причому значення r збільшується зі зростанням температури і вмісту води (табл. 3.2). Отримані значення r менші за радіус іонів холіну (3,29 Å [144]).

В'язкість в залежності від температури та концентрації води показана на рис. 3.3 (а). Як і очікувалося, в'язкість зменшувалася з підвищенням температури. Додавання H₂O призводило до зниження в'язкості рідких сумішей. Слід підкреслити, що падіння в'язкості з температурою особливо виражене при відносно низькому вмісті води (x = 6 або 9).

Таблиця 3.2

Обчислені значення середніх розмірів дірок в залежності від вмісту води та температури в суміші ethaline + NiCl₂·*x*H₂O

Вміст воли (х)	$\langle r angle \cdot 10^{10}$, 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

Температурні залежності в'язкості можна описати логарифмічною формою рівняння Арреніуса [145]:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT},\tag{3.3}$$

де η_0 - константа і E_η - енергія активації в'язкої течії, кДж/моль.



Рисунок 3.3 – Залежності в'язкості (а) та питомої електропровідності (б) від температури та вмісту води (*x*)

На рис. 3.4 (а) показано, що всі дані добре підпорядковуються рівнянню (3.3) (коефіцієнти лінійної кореляції $R^2 > 0,977$). Обчислені значення E_η наведені на рис. 3.5 (а). Для розглянутих систем виявлено, що енергія активації в'язкої течії знаходиться в діапазоні від 25 до 39 кДж/моль. Значення E_η зменшуються при збільшенні молярного вмісту води. Відомо, що нижча енергія активації відповідає більшій рухливості іонів у розплаві [146]. Таким чином, ці результати добре узгоджуються з нашою оцінкою середніх розмірів дірок (r) (табл. 3.2): збільшення r іонний рух робить значно легшим.



Рисунок 3.4 – Залежності в'язкості $(\ln \eta)$ (а) та питомої електропровідності $(\ln \chi)$ (б) від температури (T⁻¹) в логарифмічній формі при різному вмісті води (*x*) у сумішах ethaline + NiCl₂·*x*H₂O

На рис. 3.3 (б) показана залежність питомої електропровідності розплавів від температури та концентрації води. Питома електропровідність усіх досліджуваних рідких сумішей знаходиться в діапазоні від 0,2 до 13 $Om^{-1} \cdot m^{-1}$. Встановлено, що питома електропровідність зростає зі збільшенням температури і вмісту води в суміші.

Слід підкреслити, що питома електропровідність сумішей ethaline + NiCl₂·xH₂O при відносно високих концентраціях води (x = 12, 18) навіть вища, ніж типові значення, наведені раніше для IL або DES [46] за кімнатної температури.

Для температурних залежностей питомої електропровідності сумішей ethaline + NiCl₂·6H₂O, як і у випадку в'язкості, можна скористатися рівнянням арреніусівського типу [147]:

$$\ln \chi = \ln \chi_0 + \frac{E_{\chi}}{RT}, \qquad (3.4)$$

де χ_0 - константа, а E_{χ} - енергія активації електропровідності, кДж/моль.

На рис. 3.4 (б) показано, що всі дані добре описуються рівнянням (3.4) (коефіцієнт лінійної кореляції R² > 0.99).

Значення E_{χ} зображені на рис. 3.5 (б).



Рисунок 3.5 – Енергії активації в'язкої течії (а) та питомої електропровідності (б) при різних кількостях води в суміші ethaline + NiCl₂·*x*H₂O

Для систем «ethaline + NiCl₂·6H₂O» (тобто без додаткової води) енергія активації для питомої електропровідності є відносно високою (близько 31.5 кДж/моль), тоді як при більшому вмісті води (x=12 або 18) вона стає значно нижчою і досягає значень близько 18 кДж/моль, що характерно для високотемпературних розплавлених солей [148].

Оскільки питома електропровідність, як правило, регулюється рухливістю носіїв заряду в іонних рідинах, залежність χ від η^{-1} має бути лінійною для даного носія заряду [148]. На рис. 3.6 показана приблизна лінійна кореляція між електропровідністю і зворотною в'язкістю (коефіцієнт лінійної кореляції $\mathbb{R}^2 = 0.954$). Така лінійна кореляція вказує на те, що електропровідність рідких сумішей контролюється іонною рухливістю, а не кількістю носіїв заряду [147]. У зв'язку з цим слід підкреслити, що, як показано на рис. 3.7, існує сильна лінійна кореляція між E_{χ} і E_{η} (коефіцієнт лінійної кореляції $\mathbb{R}^2 = 0.994$).



Рисунок 3.6 – Залежність питомої електропровідності від в'язкої течії (η^{-1}) при різному вмісті води (*x*) у сумішах ethaline + NiCl₂·*x*H₂O



Рисунок 3.7 – Залежність енергії активації в'язкої течії від енергії активації електропровідності

Виміряні значення pH для ethaline з додаванням NiCl₂·*x*H₂O наведені у таблиці 3.3. Очевидно, pH залежить від температури та хімічного потенціалу іонів водню. Крім того, взаємодії між різними іонами і молекулами в суміші можуть впливати на значення pH.

Таблиця 3.3

Значення pH сумішей ethaline + NiCl₂·*x*H₂O при 25 °C. Склад сумішей наведені в мольних співвідношеннях

Вміст воли		pН			
	Без NiCl ₂ (тобто ethaline +	3 NiCl ₂ (тобто ethaline +			
	$xH_2O)$	NiCl ₂ · <i>x</i> H ₂ O)			
_	7,90				
6	7,62	3,85			
9	7,10	4,10			
12	6,89	4,25			
18	6,82	4,38			

Як видно, значення pH для ethaline в залежності від вмісту води змінювалося у відносно вузькому діапазоні (6,82–7,62), що практично вказує на нейтральність суміші. У той же час введення нікель хлориду в DES приводить до підвищення кислотності, що свідчить про утворення додаткових іонів водню в системах. Ми припускаємо, що це явище може бути зумовлене хімічною взаємодією між частинами іонів нікелю та етиленгліколем з утворенням хелатних сполук (рівняння 3.5).



Іони водню, що виділяються в цій реакції, приводять до зниження показника рН. Слід зазначити, що комплекси етиленгліколю з Ni(II) були описані раніше в ряді публікацій [149-151].

У роботі [92] показано, що в іонній рідині на основі етиленгліколю та холін хлориду можуть бути присутніми різноманітні комплекси, які містять Ni(II), і стандартні методи спектроскопії не здатні визначити їхню структуру.

Для інтерпретації впливу води на pH в ethaline, що містить іони Ni(II) (див. табл. 3.2), слід враховувати результати, які представлені у роботі [152]. Згідно з ними існує сильна взаємодія водневих зв'язків між атомами гідроксильного кисню етиленгліколю і атомів водню у воді. Скоріш за все, утворення комплексів молекул етиленгліколю з молекулами води перешкоджає реакції (рівняння 3.5). У результаті pH дещо зростає зі збільшенням вмісту води в суміші ethaline + NiCl₂·*x*H₂O.

3.2 Вплив концентрації іонів Ni(II) в DES на фізико-хімічні характеристики електролітів

Після встановлення впливу вмісту води в рідких сумішах, що містять холін хлорид, етиленгліколь та нікель хлорид, на відповідні фізико-хімічні властивості, доцільно охарактеризувати вплив вмісту нікель хлориду в цих самих сумішах на відповідні фізико-хімічні властивості. (густина, поверхневий натяг, в'язкість та електропровідність у діапазоні температур від 25 до 80°С).

Рідкі суміші, одержані розчиненням NiCl₂·6H₂O в ethaline, виглядають як прозорі зелені розчини, і їхня насиченість кольору зростає з вмістом Ni(II) концентрацією від 0,1 до 1 М (рис. 3.8).



Рисунок 3.8 – Градієнти відтінків іонної рідини, що містять суміші ethaline та NiCl₂·6H₂O в різних мольних концентраціях Ni(II) (0,1-1,0 M)

Спектри поглинання досліджуваних рідких сумішей при різних концентраціях Ni(II) вимірювали після їх розведення у 20 разів (рис. 3.9).



Рисунок 3.9 – Спектри поглинання для рідких сумішей, що містять ethaline та NiCl₂·6H₂O у різних концентраціях Ni(II). На вставці: лінійні залежності відповідно до закону Ламберта-Бера. Спектри фіксували при температурі 298 К. Ethaline використовували як розчинник для розведення початкових розчинів Ni(II)

Спектр, отриманий для Ni(II) в DES, практично ідентичний вимірам у водних хлоридних розчинах, де ioн Ni^{2+} має типову октаедричну структуру [153]. Найбільш інтенсивною є смуга в діапазоні ~350-500 нм з піком при ~418 нм, і відповідає переходу від ${}^{3}A_{2g}$ до ${}^{3}T_{1g}(P)$; більш слабша перехідна смуга від ${}^{3}A_{2g}$ до ${}^{3}T_{1g}$ в діапазоні ~600-850 нм розділяється піком ~765 нм і плечем ~700 нм за рахунок спін-орбітального зв'язку [154]. Розташування піків абсорбції уздовж осі довжин поглинання залишаються незмінними, при змінені вмісту NiCl₂· $6H_2O$ у DES. Сильна лінійна залежність між абсорбцією та вмістом Ni(II) спостерігається у повній відповідності із законом Ламберта-Бера для обох смуг. Ці спостереження дозволяють стверджувати, що комплексів Ni(II) незмінними характер та склад залишаються В досліджуваному діапазоні концентрацій.

Ці результати добре узгоджуються з даними, отриманими Ебботтом [93] та Гу і Ту [155]. Згідно з цими роботами, спектри вказують, що в

еthaline-середовищі Ni(II) існує переважно у вигляді комплексу [Ni(Eg)₃]²⁺ (де Eg – етиленгліколь) [93] або [NiCl₃(Eg)₃]⁻ при відносно низькій температурі (~25°С). Як було описано, може відбутися перетворення в комплекси [NiCl₄]²⁻, і при ~600-850 нм смуга стає більш вираженою при підвищенні температури. Це свідчить про утворення тетраедричних [NiCl₄]²⁻ видів [93, 155].

Температурні залежності густин для розчинів, що містять ethaline і NiCl₂·6H₂O при різних концентраціях Ni(II), наведені на рис. 3.10. Додавання солі NiCl₂·6H₂O до ethaline приводить до збільшення густини іонної рідини, і ці залежності є лінійними. Чим більше вміст Ni(II) солі, тим більше густина розчину. Зростання густини після введення NiCl₂·6H₂O в ethaline нами спостерігалося раніше (рис 3.1). Як вже згадувалось, будь-яка іонна рідина містить порожні вакансії, або дірки, середній розмір яких впливає на густину рідини [59]. Очевидно, що збільшення густини рідких розчинів ethaline + NiCl₂·6H₂O повинно відбуватися за рахунок зменшення середнього радіуса дірок у порівнянні з чистим ethaline. Зниження густини за температурою може бути пов'язане з посиленням рухливості молекул і іонів в DES, що призводить до збільшення молярного об'єму.



Рисунок 3.10 – Залежності густини рідких розчинів, що містять ethaline та NiCl₂·6H₂O при різних температурах, від концентрації Ni(II)

Зміна густини за температурою означає, що молярна концентрація даного розчину дещо зменшуватиметься з підвищенням температури. У таблиці 3.4 представлені розрахункові значення концентрації Ni(II) у розчині в залежності від температури. Незважаючи на те, що зміни невеликі, слід враховувати, що надалі будуть розглядати температурні залежності різних властивостей при постійній молярній частці складових розчинів для кожної системи, а не при постійних мольних концентраціях компонентів. Тим не менш, число в умовних позначеннях, прийнятих для досліджуваних систем, вказує молярну концентрацію іонів Ni(II) у відповідній рідкій системі за температури 25°C (табл. 3.4).

Збільшення концентрації NiCl₂·6H₂O в розчині приводить до збільшення поверхневого натягу (рис. 3.11). Спостерігаються тривіальні лінійні залежності між поверхневим натягом досліджуваних іонних рідин та температурою.



Рисунок 3.11 – Залежності поверхневого натягу рідких розчинів, що містять ethaline та NiCl₂·6H₂O при різних температурах, від концентрації Ni(II)

Таблиця 3.4

Зміни молярних концентрацій в залежності від температури для

Система (умовне	Молярна частка	Toursenanting °C	$C(N;(H))$ work $/\pi x^3$	
позначення)	ChCl:EG:Ni(II)	температура, С	С (М(П)), МОЛЬ/ДМ	
		25	0,1000	
		30	0,0998	
		40	0,0992	
Ethaline + 0,1 Ni(II)	1:2:0,024	50	0,0986	
		60	0,0981	
		70	0,0977	
		80	0,0972	
		25	0,2000	
		30	0,1997	
		40	0,1987	
Ethaline + 0,2 Ni(II)	1:2:0,049	50	0,1979	
		60	0,1967	
		70	0,1957	
		80	0,1949	
		25	0,5000	
		30	0,4989	
	1:2:0,127	40	0,4967	
Ethaline + 0,5 Ni(II)		50	0,4943	
		60	0,4915	
		70	0,4892	
		80	0,4861	
Ethaline + 1,0 Ni(II)		25	1,0000	
		30	0,9970	
	1:2:0,273	40	0,9920	
		50	0,9880	
		60	0,9837	
		70	0,9785	
		80	0,9724	

досліджуваних систем

Відповідно до моделі дірок [59, 140-143], рівняння (3.2) дозволяє оцінити середні розміри дірок для рідких сумішей з різним вмістом Ni(II) і при різних температурах (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Обчислені значення середніх розмірів дірок в залежності від вмісту Ni(II) від температури

Система	$\langle r angle \cdot 10^{10}$, м						
	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Ethaline	1,57	1,62	1,75	1,87	2,03	2,17	2,29
Ethaline + 0,1 Ni(II)	1,43	1,45	1,49	1,54	1,61	1,67	1,73
Ethaline + 0,2 Ni(II)	1,42	1,44	1,48	1,53	1,59	1,65	1,71
Ethaline + 0,2 Ni(II)	1,40	1,43	1,47	1,52	1,58	1,64	1,70
Ethaline + 1,0 Ni(II)	1,35	1,35	1,43	1,47	1,53	1,58	1,63

Слід зауважити, що експериментальні дані щодо зміни поверхневого натягу в залежності від вмісту Ni(II) (рис. 3.11) добре узгоджуються з відповідними даними щодо зміни густин (рис. 3.10). Поверхневий натяг характеризує міцність когезійних сил між молекулами на поверхні. Посилення притягання молекул приводить до збільшення поверхневого посилення взаємодії між рідкими натягу; одночасно компонентами призводить до посилення міжмолекулярних зв'язків, що означає збільшення значень густини. Таким чином, отримані результати вказують на те, що додавання NiCl₂·6H₂O до ethaline приводить до посилення взаємодії молекул та іонів завдяки, ймовірно, комплексоутворенню іонів Ni(II) та утворенню додаткових водневих зв'язків у іонній рідині.

На рис. 3.12 (а) наведені зміни в'язкості в залежності від вмісту NiCl₂·6H₂O та температури. В'язкість рідких сумішей зростає з концентрацією Ni(II), причому вона особливо виражена при більш низьких

температурах. Підвищення температури звичайно приводить до зменшення в'язкості іонних рідин.



Рисунок 3.12 – Залежності в'язкості рідких розчинів, що містять ethaline i NiCl₂·6H₂O, при різних температурах, від концентрації Ni(II) (a); Логарифмічні залежності в'язкості від оберненого значення абсолютної температури для рідких розчинів, що містять ethaline i NiCl₂·6H₂O при різних концентраціях Ni(II) (б)

З рис. 3.12 (б) видно, що всі отримані дані залежності в'язкості від температури добре описуються рівнянням арреніусівського типу (3.3) (коефіцієнти лінійної кореляції $R^2>0,999$). Розраховані значення енергії активації для в'язкої течії E_n наведені у таблиці 3.6.

Як можна побачити, введення NiCl₂·6H₂O в ethaline при найменшій концентрації (близько 0,1 М) дещо знижує енергію активації в'язкої течії порівняно з «чистим» ethaline. Однак подальше зростання концентрації солі Ni(II) сприяє прогресивному зростанню енергії активації E_n .

Розрахункові значення енергій активації в'язкої течії (E_η) та питомої

Система	E_η , кДж/моль	E_{χ} , кДж/моль
Ethaline	27,78	21,76
Ethaline + 0,1 Ni(II)	26,30	21,35
Ethaline + 0,2 Ni(II)	27,69	22,21
Ethaline + 0,5 Ni(II)	30,34	24,27
Ethaline + 1,0 Ni(II)	36,83	27,13

електропровідності (E_{χ}) при різних концентраціях Ni(II)



Рисунок 3.13 – Залежності електропровідності рідких розчинів, що містять ethaline та NiCl₂·6H₂O при різних температурах, від концентрації Ni(II) (a); Логарифмічні залежності електропровідності від оберненого значення абсолютної температури для рідких розчинів, що містять ethaline та NiCl₂·6H₂O, при різних концентраціях Ni(II) (б)

На рис. 3.13 (а) показано вплив концентрації солей Ni(II) та температури на електропровідність. Зростання вмісту NiCl₂· 6H₂O призводить до зменшення електропровідності. Встановлено, що залежності температури

від електропровідності мають тенденцію до зростання зі збільшенням температури.

Для кількісної оцінки даних із залежностей електропровідності від температури використовувалась логарифмічна форма рівняння Арреніуса (3.4).

Залежності, побудовані в лінійних координатах рівняння (3.4), наведені на рис. 3.13 (б). Коефіцієнти лінійної кореляції *R*² були більше 0,992 для всіх рідин. Обчислені енергії активації електропровідності представлені у таблиці 3.6.

Всі експериментальні дані щодо в'язкості та електропровідності можуть бути успішно інтерпретовані на основі діркової теорії, адаптованої до міграційних властивостей DES Ебботтом та співавторами [141, 156-158]. Середній радіус дірок, як згадувалося вище, розраховується за формулою (3.2).

Ймовірність, P(r > R), виявити дірку радіусом r, більшим за радіус молекули розчинника чи іона в даній іонній рідині, R, розраховується шляхом інтегрування наступним рівнянням у межах від r = R до $r \to \infty$ [140, 141, 158]:

$$Pdr = 0.601a^{7/2}e^{-ar}dr, (3.5)$$

де $a = 4\pi \gamma / kT$.

Проведені розрахунки показали, що ймовірність P(r > R) зазвичай становить близько 10^{-4} – 10^{-7} для іонних рідин при 25°С, включаючи DES [141]. Це різко відрізняється від високотемпературних розплавлених солей, для яких значення ймовірності P(r > R) наближується до одиниці. Виходячи з цих даних, Ебботт зробив припущення, що обмежуючим фактором в'язкості іонних рідин кімнатної температури є не термодинаміка утворення дірок, а скоріш вірогідність розташування порожніх вакансій. Тоді було отримано наступний вираз для в'язкості іонних рідин кімнатної температури [141]:

$$\eta = \frac{m\overline{c}/2.12\sigma}{P(r > R)},\tag{3.6}$$

де m – молекулярна маса (середнє геометричне значення всіх складових), \overline{c} – середня швидкість молекул (= $(8kT / \pi m)^{\frac{1}{2}}$), σ – діаметр зіткнень молекул (= $4\pi R^2$).

З аналізу вищенаведених рівнянь випливає, що в'язкість та її енергія активації повинні залежати від розмірів як молекул, так і дірок у заданій іонній рідині [59]. Ебботт зробив припущення, що енергія активації в'язкої течії, E_{η} , визначається за співвідношенням «іон/дірка»: чим вище співвідношення «іон/дірка», тим більше значення E_{η} [147].

Для того, щоб пояснити отримані дані з точки зору концепції, розробленої Ебботтом та співавторами, розглянемо можливий вплив введення NiCl₂·6H₂O в ethaline на середні розміри іонів та дірок. Що стосується впливу на розміри дірок, збільшення концентрації солі нікелю призводить до монотонного зниження r (табл. 3.5), що повинно призвести до збільшення коефіцієнта «іон/дірка» і, відповідно, енергії активації в'язкої течії. Однак вплив вмісту солі Ni(II) на середній розмір іонів може бути неоднозначним.

З одного боку, комплексоутворення іонів Ni(II) з молекулами етиленгліколю приводить до утворення комплексних іонів [Ni(Eg)₃]²⁺ [93, 159]. Очевидно, що середній розмір цих частинок порівняно великий. Наші розрахунки, виконані за допомогою програмного забезпечення HyperChem 8.04 [160], дали середній радіус приблизно 8,94 Å, що дійсно більше, порівняно з радіусом катіону холіну (3,29 Å [147]). Таким чином, утворення комплексів [Ni(Eg)₃]²⁺ передбачає збільшення середнього розміру іонів у розчині, що призводить до зростання значення E_n .

З іншого боку, додавання NiCl₂·6H₂O до ethaline приводить до збільшення кількості додаткових хлорид-іонів в іонній рідині. Крім того,

комплексоутворення Ni(II) з етиленгліколем забезпечує вивільнення іонів Cl⁻, які спочатку були пов'язані з молекулами Ед через водневий зв'язок. Очевидно, радіус вільного хлорид-іона порівняно малий. Наприклад, у роботі [141] вказано про значення 1,81 Å для іона Cl⁻ у розплавлених солях. Зрозуміло, що зростання молярної частки відносно невеликих аніонів Cl⁻ у розмір іонів і, зменшить середній відповідно, зменшить розчині співвідношення «іон/дірка» у рідкій суміші. Цей ефект переважає при низькій концентрації солі Ni(II) (~0,1 M), а тому і призводить до падіння енергії активації в'язкої течії в цьому діапазоні вмісту Ni(II). Однак зменшення розміру дірок стає домінуючим фактором при подальшому збільшенні вмісту солі Ni (табл. 3.5), і енергія активації Е_n починає зростати, як і очікувалося.

Оскільки в'язкість DES регулюється утворенням порожнин у рідині відповідного розміру, а концентрація цих дірок низька, було б логічно розглядати перенесення заряду у DES таким же чином [156]. Виходячи з розроблена припущення, була i підтверджена цього модель електропровідності іонних рідин, яка передбачає нескінченне розведення дірок [156-158]. Зроблений висновок, що питома електропровідність головним чином визначається наявністю порожнин відповідного розміру, а не концентрацією іонів. На підставі таких теоретичних положень правило Вальдена для перенесення іонів, підпорядковується припущенню про нескінченне розведення дірок [156]:

$$\chi = \frac{z^2 F e \rho}{6\pi \eta M_W} (R_+^{-1} + R_-^{-1}) , \qquad (3.7)$$

де z – заряд іона, F – постійна Фарадея, e – електронний заряд, ρ – густина, η – в'язкість, M_W – середня молярна маса іонної рідини, а $R_{+(-)}$ – розмір відповідного іону.

З рівняння (3.7) може бути легко отримано наступний вираз для молярної електропровідності, λ:

$$\lambda = \chi \frac{M_W}{\rho} = \frac{z^2 F e}{6\pi\eta} \left(R_+^{-1} + R_-^{-1} \right).$$
(3.8)

Таким чином, залежність λ від η^{-1} повина бути лінійною для даних носіїв заряду. На рис. 3.14 показаний графік залежності молярної електропровідності від плинності (тобто, оберненої в'язкості). Відзначимо, що значення M_W розраховувалося як сума молярних мас всіх компонентів, помножених на їх мольну частку рідкої суміші [158].



Рисунок 3.14 – Залежність молярної електропровідності від плинності для рідких розчинів, що містять ethaline та NiCl₂·6H₂O при різних концентраціях

Ni(II)

Як випливає з рис. 3.14, існує приблизно лінійна кореляція ($R^2>0.98$) між молярною електропровідністю і оберненою в'язкістю для всіх систем, що містять ethaline і NiCl₂·6H₂O при різних концентраціях Ni(II), і при різних температурах, що повністю узгоджується з рівнянням (3.8). Це вказує на те, що питома електропровідність контролюється рухливістю іонів, а не
концентрацією носіїв заряду. Крім того, лінійний характер цієї залежності показує, що рідкі суміші продовжують проявляти характер, притаманний іонним рідинам після розчинення NiCl₂·6H₂O в ethaline, хоча склад більше не є евтектичним.

Нахил ділянки молярної електропровідності від плинності для систем ethaline + NiCl₂·6H₂O приблизно однаковий при всіх вищевказаних умовах. Oднак кут нахилу змінюється в розчинах без додавання NiCl₂·6H₂O, тобто в «чистому» ethaline (пунктирна лінія на рис. 3.14). Це може бути пов'язано з відмінностями в типах носіїв заряду.

Аналіз даних, представлених у таблиці 3.6, показує, що енергія активації в'язкої течії вища енергії активації питомої електропровідності для тієї ж рідкої системи. Відомо, що така поведінка характерна для різних іонних рідин [140].

Таким чином, як електропровідність, так і в'язкість розглянутих іонних розчинів контролюються наявністю дірок відповідного розміру в рідині. Отже, значення E_{χ} визначається енергією, необхідною для утворення та розширення порожнин [59], приблизно так само, як значення E_{η} . Це пояснює добру кореляцію між змінами енергій активації в'язкої течії та електропровідності при збільшенні вмісту солі Ni(II) (табл. 3.6).

3.3 Аналіз стабільності та розмір частинок дисперсних систем на основі ethaline з вмістом TiO₂ (P25 Degussa). Вплив концентрації TiO₂ на в'язкість дисперсної системи

Раніше була досліджена стабільність дисперсної системи на основі іонних рідин [131], де дисперсною фазою були розглянуті частинки SiO₂. На основі досліджень було показано, що наночастинки SiO₂ в DES можуть бути добре дисперговані. Однак стабільність суспензії на основі DES та наночастинок TiO₂ на цей час ще не були вивчені. Тому метою було на основі седиментаційного аналізу встановити розмір частинок дисперсної фази та визначити стабільність системи.

Для аналізу були розглянуті суміш ethaline + NiCl₂·6H₂O (1 M) та «чистий» ethaline, які виступали дисперсійним середовищем, а наночастинки TiO₂ (розміром 25–30 нм) – дисперсною фазою, концентрація яких складала 1 г/дм³ в суспензії. Перед седиментаційним аналізом суспензії ретельно перемішували та здійснювали ультразвукове оброблення диспергатором УЗДН-А (22,4 кГц, 340 Вт/дм³, 1 год). Залежності маси осадженої дисперсної фази від часу представлені на рис. 3.15.



Рисунок 3.15 – Криві седиментації систем на основі чистого ethaline та суміші ethaline + NiCl₂·6H₂O

Отримані криві седиментації вказують на полідисперсність систем, де частинки з різними радіусами осаджуються одночасно, але з різною швидкістю. Криві седиментації можна уявити як накладення безлічі прямих монодисперсних систем, і надалі ламана лінія перетвориться у плавну криву.

Більш наглядне уявлення про розподіл частинок у системі за розмірами дає диференціальна крива, яка представляє собою залежність масової фракції *F* від радіуса частинок $F = f(r_{cp})$ [134]. Отримані диференційні криві розподілу частинок по радіусах наведені на рис. 3.16. На кривій можна виділити найбільш характерні для системи розміри частинок: r_{\min} , r_{\max} і r_{π} – радіус частинок переважної фракції.



Рисунок 3.16 – Диференційні криві розподілу частинок по радіусах для систем на основі «чистого» ethaline (а) та суміші ethaline + NiCl₂·6H₂O (б). Максимум на кривій відповідає радіусу частинок переважної фракції (r_{n}).

Отже, спираючись на отримані диференційні криві, у суспензії на основі ethaline радіус частинок TiO₂ переважної фракції $r_{\rm n} = 6,12$ мкм. Тоді як на основі суміші ethaline + NiCl₂·6H₂O майже в двічі більше – $r_{\rm n} = 12,33$ мкм, що свідчить про більш швидку коагуляцію дисперсної фази.

В'язкість суспензії на основі суміші ethaline + NiCl₂·6H₂O (1 M) в залежності від температури та концентрації нанопорошку TiO₂ показана на рис. 3.17. Перед вимірюванням в'язкості здійснювали ультразвукове оброблення диспергатором УЗДН-А, а в процесі вимірювання підтримували необхідну температуру і постійне перемішування для максимально рівномірного розподілу дисперсної фази в суспензії.



Рисунок 3.17 – Залежність впливу температури (Т) і вмісту наночастинок ТіО₂ на в'язкість (η) дисперсної системи

Як і очікувалося, в'язкість зменшувалася з підвищенням температури. Додавання ТіО₂ призводить до підвищення в'язкості рідких сумішей. Однак слід звернути увагу, що з підвищенням температури до 80°C в'язкість суспензій, не залежно від концентрації дисперсної фази, майже вирівнюється з в'язкістю дисперсійного середовища. Також показано, що додавання мінімальної кількості ТіО₂ (~ до 1 г/дм³) до DES призводить до помірного зниження в'язкості за кімнатної температури. Але з подальшим збільшенням вмісту ТіО₂ в'язкість суспензій прогнозовано зростає.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено вплив додавання води на деякі фізико-хімічні властивості іонних рідин, що містять ethaline та нікель (II) хлорид. Вимірювання густини, в'язкості, поверхневого натягу, питомої електропровідності та рН проводили для DES, що містять холін хлорид, етиленгліколь, NiCl₂ та воду в мольному співвідношенні 1:2:1:*х* відповідно,

де *х* дорівнює 6, 9, 12 або 18. Показано, що збільшення концентрації води приводить до зниження густини, в'язкості та поверхневого натягу, і збільшення питомої електропровідності.

2. Спираючись на теорію вакансій (дірок), показано що середні розміри дірок збільшуються зі збільшенням вмісту H₂O, і, як наслідок, іонний рух простішим. Провідність іонних рідин стає контролюється іонною Виявлено лінійну кореляцію між енергіями активації рухливістю. електропровідності та в'язкості.

3. Показано, що невелике підкислення спостерігається після введення NiCl₂ в DES, що включає в себе холін хлорид та етиленгліколь. Це явище може бути пов'язане з хімічною реакцією між певною частиною іонів нікелю та етиленгліколем з утворенням хелатних сполук.

4. Досліджено деякі фізико-хімічні властивості рідких розчинів на основі ethaline, що містять розчинений нікель хлорид нікелю в межах його концентрації 0,1–1,0 моль/дм³. Показано, що збільшення концентрації Ni(II) приводить до зростання густини, в'язкості, поверхневого натягу, та до зниження електропровідності.

5. Встановлено, що введення NiCl₂·6H₂O в ethaline призводить до посилення взаємодії молекул та іонів, ймовірно, завдяки комплексоутворенню іонів Ni(II) та утворенню зайвих водневих зв'язків в іонній рідині. Отримані експериментальні дані характеризують загальний ефект вмісту NiCl₂·6H₂O на різні властивості іонних рідин, а не простий ефект іонів Ni(II). Це пов'язано з одночасними змінами вмісту іонів Cl⁻ та молекул H₂O зі збільшенням концентрації солі Ni (II).

6. Розраховано переважні радіуси фракцій дисперсних фаз у суспензіях на основі ethaline та суміші ethaline + NiCl₂·6H₂O, що містять наночастинки TiO₂. Радіус частинок TiO₂ переважної фракції у суспензії на основі ethaline + NiCl₂·6H₂O дорівнює 12,33 мкм, що майже вдвічі більше ніж у системі на основі чистого ethaline (6,12 мкм) і свідчить про більш швидку коагуляцію дисперсної фази.

7. Показано, що додавання нанопорошку TiO₂ концентрацією до 1 г/дм³ у суміш ethaline + NiCl₂·6H₂O призводить до помірного зниження в'язкості за кімнатної температури, але з подальшим додаванням TiO₂ в'язкість зростає. З підвищенням температури до 80°C в'язкість суспензій, не залежно від концентрації дисперсної фази, майже вирівнюється із в'язкістю дисперсійного середовища.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковані в роботах [161-168].

РОЗДІЛ 4

Кінетичні закономірності електровідновлення іонів Ni(II) з іонних рідин, що містять нікель хлорид та ethaline

Для вивчення кінетики електровідновлення Ni(II) була використана циклічна вольтамперометрія. На рис. 4.1 наведена серія циклічних вольтамперограм, отриманих при різному вмісті води в електролітах складу ethaline + NiCl₂·*x*H₂O. Розгортка потенціалу починалася у катодну сторону від стаціонарного потенціалу (близько $-0,27 \dots -0,3$ B).

Хвиля струму, що відповідає електрохімічній реакції осадження нікелю, з'являється при $\sim -0.5...-0.6$ В (її точне положення залежить від значення *x*). Експоненційне зростання катодного струму після досягнення плато граничного струму може бути пов'язано з реакцією електровиділення водню (РЕВ).



Рисунок 4.1 – Циклічні вольтамперограми, отримані на нікелевому електроді в сумішах ethaline + NiCl₂·*x*H₂O при 25 °C. Швидкість розгортки потенціалу складає 40 мВ/с. На вставці: збільшений рисунок для системи з *x*=6

Слід зазначити, що граничні струми електроосадження Ni дещо спотворені струмом одночасної РЕВ. Для системи без додаткової води (x = 6) ми виявили, що бульбашки водню з'являються при E < -0,5 B, це спостерігалось візуально. Через відносно високу в'язкість видалення бульбашок газу ускладнене; вони залишаються біля поверхні електрода і блокують його. В результаті спостерігається неперіодичне коливання катодного струму, і вольтамперограми стають невідтворюваними. Тому доводилося змінювати напрямок розгортки при відносно низькому катодному струмі для системи, де *x* дорівнював 6 (див. вставку на рис. 4.1). Хвилі струму при E > -0,2 B у зворотному (анодному) напрямку пов'язані з анодним розчиненням нікелю (як свіжого електроосадженого при катодній розгортці, так і шару Ni, що попередньо був осаджений на основу з Pt).

Як видно, різниця між потенціалом осадження металу і потенціалом розчинення досить висока; це вказує на необоротний електрохімічний процес [169] Аналогічний висновок був зроблений у дослідженні, проведеному на Pt-електроді [92].

Відомо, що струм в початковій висхідній частині необоротного вольтамперометричного піку визначається ступенем швидкості перенесення заряду, а не дифузійними обмеженнями [170]. Беручи до уваги цю особливість і порівнюючи положення початкових висхідних ділянок вольтамперограм при різних значеннях x, ми дійшли до висновку, що введення води у суміш ethaline + NiCl₂ приводить до уповільнення реакції електроосадження Ni. Ми припускаємо, що гальмування електрохімічного процесу осадження Ni зі збільшенням вмісту води може бути викликано адсорбцією H₂O на поверхні гідрофільного нікелю, але такий висновок потребує додаткового вивчення.

На рис. 4.2 зображена циклічна вольтамперограма, отримана в розчині ethaline (без розчиненої солі Ni(II)) на Pt-електроді з шаром нікелю, отриманим електролітичним осадженням. Розгортка потенціалу була

80

розпочата від стаціонарного потенціалу (близько 0,3 В відносно Ag квазіелектроду порівняння) в напрямку негативних значень потенціалу.



Рисунок – 4.2 Циклічні вольтамперограми, отримані на Pt-електроді, покритому шаром Ni з електроліту на основі ethaline при 25°C. Швидкість розгортки потенціалу 5 мВ/с. На вставці: залежність заданого потенціалу від часу, що показує початковий потенціал, потенціали реверсу і кінцевий потенціал

Струм не реєструється поки потенціал електрода не досягне значення близько -1,2 В, при якому катодний струм зростає, що може бути пов'язано з PEB, яка відбувається на плівці Ni. Після зміни напрямку сканування потенціалу у бік анодних значень утворюється одна широка і чітко виражена анодна хвиля струму при 0...0,5 В. Цей пік струму, напевне, обумовлений анодним розчиненням шару Ni. Подальша розгортка потенціалу у напрямку позитивних значень потенціалів призводить до повного розчинення осаду Ni з Pt основи; в результаті анодний струм починає різко зростати, що може бути пов'язано з реакцією виділення кисню або хлору на платині. Послідовна зворотна зміна потенціалу в напрямку більш негативних значень потенціалу показує електрохімічну поведінку, типову для Pt-електрода в ethaline [84, 92]: потенціал початку РЕВ при -0,8 В і пік відновлення близько +1,1 ... +1,2 В, що може бути пов'язано з відновленням деяких компонентів DES.

Циклічні вольтамперограми, які отримані на платиновому електроді зі свіжим електроосадженим шаром Ni, показані на рис. 4.3-4.5. Розгортка потенціалу була розпочата від стаціонарного потенціалу у напрямку негативних значень, а після зміни напрямку потенціалу розгортка продовжена у бік анодних значень. Ці серії вольтамперометричних досліджень з різним вмістом Ni(II), швидкістю розгортки і температурою електроліту спрямовані на визначення електрохімічної поведінки нікелевого електрода в рідких розчинах, що містять ethaline і NiCl₂·xH₂O.

Пік відновлення при близько -0,7...-0,9 В (відносно Ag-електроду порівняння при 30°С) з'являється на вольтамперограмі у розчинах, що містять сіль Ni(II). Це явно може бути пов'язано з процесом електролітичного відновлення нікелю Ni(II) + 2 e⁻ \rightarrow Ni. Існує велика різниця між потенціалами початку осадження металу і початку розчинення Ni, що вказує на необоротний електрохімічний процес [92, 170]. Окрім цього, потенціал катодного піку зміщується у бік негативних значень зі збільшенням швидкості розгортки (рис. 4.4), що також підтверджує незворотність процесів електроосадження нікелю / розчинення нікелю в даній системі.

Для неускладненої необоротної електрохімічної реакції потенціал піку *Е*_p визначається наступним рівнянням [170, 171]:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{Db} \right],$$
(4.1)

де E^0 - формальний стандартний потенціал електрода, α - коефіцієнт переносу заряду, k_s - стандартна константа швидкості, D - коефіцієнт дифузії, $b = \frac{\alpha F}{RT} \nu$, а ν - швидкість розгортки потенціалу.



Рисунок 4.3 – Циклічні вольтамперограми розчинів ethaline + Ni(II) на Рt-електроді, покритому шаром Ni, при 30°С при різному вмісті Ni(II).

Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с



Рисунок 4.4 – Циклічні вольтамперограми системи ethaline + 0,2 Ni(II) на Рt-електроді, покритому шаром Ni, при 30°С при різних швидкостях розгортки потенціалу



Рисунок 4.5 – Циклічні вольтамперограми системи ethaline + 0,2 Ni(II) на Рt-електроді, покритому шаром Ni, при різних температурах. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

Таким чином, коефіцієнт перенесення заряду α можна визначити з рівняння (4.1), побудувавши графік залежності E_p від ln ν . Залежності в координатах E_p від ln ν , наведені на рис. 4.6. Розраховані значення α наведені в таблиці 4.1.

Існує альтернативний спосіб визначення значень, який ґрунтується на тому, що струм, який відповідає початковій (висхідній) частині вольтамперометричного піку, не залежить від швидкості розгортки, за умови, що струм дорівнює нулю при початковому потенціалі [172, 173]. Тоді наступне рівняння виконується для струмів, виміряних у підніжжя піку, де $i < 0.1i_p$:

$$i = nFC_0 k_s \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E - E^0)\right], \qquad (4.2)$$

де n - число електронів, а C_0 - концентрація деполяризатора в об'ємі розчину.



Рисунок 4.6 – Графік залежності потенціалу піку від логарифма швидкості розгортки потенціалу для системи ethaline + 0,2 Ni(II) при різних температурах

На основі рівняння 4.2 коефіцієнт перенесення заряду може бути легко оцінений шляхом побудови лінійних залежностей $\log i$ від E (тобто за нахилами Тафеля, рис. 4.7). Значення, визначені цим методом, наведені в таблиці 4.1 разом зі значеннями, розрахованими на основі залежності E_p від $\ln \nu$.

Як видно, значення, розраховані двома незалежними способами, помітно відрізняються один від одного. Коефіцієнти перенесення заряду, отримані з залежностей $E_p = f(\ln \nu)$, близькі до 0,1–0,2, тоді як значення, отримані за нахилами тафелівських залежностей, вище: близько 0,2–0,3. Для пояснення спостережуваних розходжень необхідно враховувати наступні обставини.

Таблиця 4.1

Обчислені значення коефіцієнта перенесення заряду α для реакції

		Коефіцієнт перенесення заряду α		
		Розраховано із	Розраховано із	
Cuanaua	Темпера-	залежностей	залежностей нахилів	
Система	тура, °C	E_p від ln $ u$	Тафеля для струмів,	
			виміряних біля	
			підніжжя піку	
	30	0,131	0,273	
Ethaline + 0,1 Ni(II)	40	0,089	0,280	
	50	0,080	0,286	
	60	0,078	0,297	
	30	0,123	0,194	
Etholing (0.2 Ni(II)	40	0,137	0,198	
Eulaime $+ 0,2$ Ni(ii)	50	0,137	0,247	
	60	0,160	0,287	
	30	0,114	0,244	
Etholino 1 0 5 Ni(II)	40	0,123	0,258	
Emaine $+$ 0,3 $Ni(II)$	50	0,133	0,269	
	60	0,145	0,292	
Ethaline + 1,0 Ni(II)	30	0,161	0,253	
	40	0,111	0,278	
	50	0,191	0,293	
	60	0,205	0,296	

електроосадження Ni



Рисунок 4.7 – Ряд початкових висхідних ділянок вольтамперометричних хвиль, отриманих в координатах Тафеля для різного вмісту Ni(II) і швидкостей розгортки потенціалу. Температура 60°С

Відомо, що густина струму піку для необоротної електродної реакції описується наступним рівнянням [169, 171]:

$$i_p = 0.28nFC_0\sqrt{\pi Db} , \qquad (4.3)$$

де i_p - густина струму піку.

Відповідно до формули (4.3) залежності i_p від $v^{1/2}$ повинні бути лінійними. На рис. 4.8 показаний графік залежності i_p від $v^{1/2}$ для різних температур електроліту. Зрозуміло, що ці лінії помітно відхиляються від лінійності, особливо при більш високих швидкостях розгортки.



Рисунок 4.8 – Залежності i_p від $\nu^{1/2}$ для системи ethaline + 0,2 Ni(II) при різних температурах

Слід зазначити, що всі рівняння, виведені в класичній теорії циклічної вольтамперометрії необоротних електрохімічних реакцій, припускають наявність надлишку електроліту для запобігання міграційного вкладу. Таким чином, перенесення електроактивних частинок на поверхню електрода розглядається тільки шляхом лінійної дифузії в суцільному середовищі. Очевидно, що ці припущення суперечать вищезазначеному механізму перенесення іонів через їх «перестрибування» у дірки, що виникають в іонних рідинах. Крім того, досліджувані електрохімічні системи не містять будь-якого надлишку фонового електроліту (маємо на увазі, що в систему не було додано ніяких додаткових електролітів, хоча іони DES (наприклад, Cl⁻) можна умовно розглядати як особливий тип фонового носія). Отже, міграція вносить значний вклад в перенесення іонів. У результаті рівнянь (4.1) та (4.3) обробки не можуть бути використані для правильної даних експериментальних досліджень.

Цей висновок є справедливим, навіть якщо ми маємо лінійні залежності в координатах *i_p* від вмісту Ni(II) (рис. 4.9), які можуть випливати з рівняння (4.3). Видима лінійність цих залежностей не обов'язково означає справедливість рівняння (4.3). Дійсно, лінійні залежності швидкості реакції від концентрації солі металу дуже типові для різних типів фізико-хімічних явищ. У загальному випадку внесок міграційного потоку в струм повинен лінійно залежати від молярної концентрації заряджених частинок, приблизно так само, як і дифузійний внесок.



Рисунок 4.9 – Залежності *i_p* від вмісту Ni(II), отримані (а) при різних температурах (при постійній швидкості розгортки 40 мB/c); (б) при різних швидкостях розгортки (при постійній температурі 30°C). Числа біля ліній показують відповідні значення коефіцієнтів лінійної кореляції

Значення коефіцієнтів дифузії (D) були розраховані за умовного припущення справедливості рівняння (4.3). Коефіцієнти перенесення заряду, взяті з нахилів Тафеля, використовуються в цих розрахунках. Тоді радіус частинки, що дифундує, r_{dp} може бути визначений співвідношенням Ейнштейна-Стокса для дифузії сферичних частинок:

$$r_{dp} = \frac{kT}{6\pi\eta D}.\tag{4.4}$$

Експериментально виміряні значення в'язкості (η) (рис 3.12 а) були взяті для розрахунків. Значення D та r_{dp} , розраховані за рівняннями (4.3) і (4.4) відповідно, наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Система	Температура, °С	$D, \mathbf{M}^2 \cdot \mathbf{c}^{-1}$	$r_{dp} \cdot 10^{10}$, м
	30	6,48.10-11	0,93
Ethaline +	40	$14,98 \cdot 10^{-11}$	0,65
0,1 Ni(II)	50	$20,78 \cdot 10^{-11}$	0,68
	60	31,67.10-11	0,63
	30	$2,50 \cdot 10^{-11}$	2,49
Ethaline +	40	$6,53 \cdot 10^{-11}$	1,38
0,2 Ni(II)	50	9,62.10-11	1,33
	60	18,03.10-11	1,01
	30	$2,24 \cdot 10^{-11}$	2,03
Ethaline +	40	6,06·10 ⁻¹¹	1,14
0,5 Ni(II)	50	9,28.10-11	1,10
	60	$13,21 \cdot 10^{-11}$	1,13
	30	$1,57 \cdot 10^{-11}$	1,37
Ethaline +	40	5,69.10-11	0,64
1,0 Ni(II)	50	$7,42 \cdot 10^{-11}$	0,79
	60	$9,85 \cdot 10^{-11}$	0,94

Значення D (обчислені за рівнянням (4.3)) і r_{dp} (обчислені за рівнянням (4.4))

Отримані результати показують, що розраховані значення r_{dp} значно вищі, ніж передбачені при моделюванні молекулярної структури (8.94 Å для комплексу [Ni(Eg)₃]²⁺) [147]. Крім того, розраховані значення r_{dp} в деяких випадках менше радіуса іона Ni²⁺ (0.69 Å) [147] і зменшуються з температурою. Всі ці результати важко інтерпретувати в рамках загальної теорії дифузії. Такий висновок добре узгоджується з висновками Ебботта та співавторами [174], що дифузія в іонних рідинах не підпорядковується рівнянню Стокса-Ейнштейна, і характер перенесення складових IL не може бути описаний «класичною» моделлю дифузії. У цьому контексті слід зазначити, що параметр відстані, r_{dp} , у формулі (4.4) еквівалентний радіусу частинок, що дифундуються, тільки коли молекули розчинника набагато менші, ніж дифундуючі частинки [174]. Очевидно, що це припущення не є вірним для IL і DES.

Було зроблено припущення, що параметри відстані r_{dp} , розраховані за допомогою рівняння Стокса-Ейнштейна, можуть бути пов'язані з розмірами дірок, а не з розмірами дифундуючих частинок [174]. Мігруючі іони здійснюють перескок між вакансіями в IL, а електричне поле підсилює стрибкове переміщення. Оскільки комплекси Ni(II) в ethaline заряджені позитивно, їх міграція до негативно зарядженого катоду приводить до порівнянні випадком збільшення катодного струму в 3 «чистого» дифузійного переносу. Тому розрахунки, проведені за рівняннями (4.1) і (4.3), дають завищені значення коефіцієнтів дифузії, а тому і занижені розміри частинок, що рухаються.

Для інтерпретації температурних залежностей швидкості розряду іонів Ni(II) доцільно визначити відповідну енергію активації електрохімічного процесу. Відомо, що так звана реальна енергія активації (рівняння 4.5) зазвичай використовується в електрохімії як загальноприйнята величина, що характеризує вплив температури на швидкість перенесення заряду [175]:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta,C} = \frac{A}{RT^2},\tag{4.5}$$

де *A* – реальна енергія активації, *η* – перенапруга (тобто відхилення потенціалу електрода від його рівноважного значення), *C* – молярна концентрація реагентів.

Однак в нашому випадку, умови, при яких перенапруга залишається постійною, не можуть бути реалізовані, оскільки рівноважний потенціал не визначений в електрохімічній системі Ni(II)/Ni через свою необоротність. Крім того, рівноважний потенціал не може бути точно розрахований за допомогою рівняння Нернста, оскільки в розчинах на основі DES немає достовірних даних про стандартні електродні потенціали та активності розчинених іонів.

Раніше було показано [176], що в таких випадках значення так званої формальної енергії активації, яка вимірюється при постійному потенціалі електрода відносно обраного електрода порівняння, стає практично єдиною доступною характеристикою температурної залежності швидкості електрохімічної реакції. Формальна енергія активації Ω задається наступним виразом:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{E,C} = \frac{\Omega}{RT^2},\tag{4.6}$$

де Е – потенціал електрода.

Було встановлено [176], що формальна енергія активації (вимірюється при E = const) застосовується для аналізу електрохімічної кінетики, та існує простий взаємозв'язок між реальною та формальною енергіями активації. Також було показано, що якщо швидкість реакції регулюється тільки перенесенням заряду, і відсутня концентраційна поляризація та зворотній струм, то справедливо наступне лінійне співвідношення між Ω і E:

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha EF , \qquad (4.7)$$

де Ω_0 - значення формальної енергії активації при E = 0.

На рис. 4.10 (а) зображені залежності $\ln i / T^{-1}$, що відповідають лінійному перетворенню рівняння 4.6, і лінійні залежності Ω / E в координатах рівняння 4.7. Значення електродних потенціалів були вибрані в початковій частині вольтамперометричного піку, де електрохімічна реакція контролюється перенесенням заряду. Відповідно до формули (4.7) нахил лінії на рис. 4.10 (б) дозволяє визначити коефіцієнт перенесення заряду. Розрахункове значення коефіцієнта переносу заряду ($\alpha = 0,269$) виявилося близьким до отриманого за нахилами Тафеля *i*, E – кривих (див. вище).



Рисунок 4.10 – (а) Залежності логарифму густини струму від зворотного значення абсолютної температури для системи Ethaline + 0,2 Ni(II) при різних електродних потенціалах, вибраних у початковій частині вольтаметричної хвилі; (б) Ω / Е залежність, побудована відповідно до рівняння (4.7)

Відносно високі значення формальних енергій активації (близько 68–70 кДж/моль) вказують на спостережувану необоротність перенесення заряду Ni(II) + 2 e⁻ → Ni. Ми вважаємо, що висока енергія активації електрохімічної реакції, ймовірно, пов'язана зі значною енергією реорганізації (як її внутрішньосферної складової, так і зовнішньосферної).

Висновки до розділу 4

1. Показано, що циклічні вольтамперограми, отримані на Ni електроді, для рідких сумішей (що містять ethaline, NiCl₂ та добавки води) показують, що реакції електроосадження / електророзчинення відбуваються 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).

2. Виявлено, що циклічні вольтамперограми, отримані в електролітах на основі Ni(II), ethaline та води, не підкорюються деяким відомим рівнянням для неускладнених необоротних електродних процесів у лінійній вольтамперометрії. Частково це пояснюється міграційним внеском без надлишку фонового електроліту. 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.

3. Встановлено, що дифузія в іонних рідинах не підкорюється рівнянню Стокса-Ейнштейна, і характер міграції складових IL не може бути описаний «класичною» моделлю дифузії.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [162-165, 167, 168].

РОЗДІЛ 5

Електроосадження покриттів Ni та Ni/TiO₂ з електролітів на основі ethaline. Їх властивості

5.1 Вплив складу електроліту на параметри електроосадження Ni-покриттів

Добре відомо [51, 177, 178], що електроосадження металів і сплавів із електролітів на основі низькотемпературних іонних рідин є актуальним напрямом розвитку сучасної прикладної електрохімії та обробки поверхні. Вище показано, що введення добавки води до іонної рідини, яка містить холін хлорид, етиленгліколь, нікель хлорид та воду (у молярному співвідношенні 1:2:1:x, відповідно, де x=6, 9, 12, 15 або 18), дозволяє підвищити питому електропровідність і знизити в'язкість, густину й поверхневий натяг рідкої суміші. Вольтамперні вимірювання показали, що введення додаткової води має наслідком уповільнення парціального електрохімічного процесу електроосадження нікелю. У той же час, нез'ясованим залишається питання про вплив концентрації Ni(II) та води на вихід за струмом реакції електроосадження нікелю, мікроструктуру одержуваних покриттів, їх фізико-хімічні та експлуатаційні властивості. Тому було доцільним дослідити ці залежності, які мають ключове значення у контексті прикладного застосування електролітів нікелювання на основі іонних рідин.

На рис. 5.1 наведена порівняльна характеристика впливу температури і густини струму на вихід за струмом електроосадження Ni при різних концентраціях солі в DES.



Рисунок 5.1 – Вплив густини струму на вихід за струмом реакції електроосадження нікелю для систем складу ethaline + NiCl₂·6H₂O при концентраціях 0,5 M Ni(II) (a) і 1 M Ni(II) (б) за різних температур

Залежності виходу за струмом реакції електроосадження нікелю від густини струму демонструють, що зі збільшенням концентрації солі нікелю та з підвищенням температури виходи за струмом зростають. Для системи з меншою концентрацією Ni(II) (0,5 M), в порівнянні з концентрацією 1 M, при густинах струму, що перевищують 0,2 A/дм², спостерігається різке падіння виходу за струмом. Одночасно погіршується зовнішній вигляд поверхні покриттів: вони стають шорсткими і не блискучими. Крім того, на поверхні осадів з'являються «підгари», і Ni покриття відшаровуються від основи. Всі ці небажані явища обумовлені досягненням граничного струму і початком реакції виділення водню. Щоб забезпечити високий вихід за струмом і запобігти негативного впливу реакції виділення водню, у подальших експериментах процес електроосадження нікелевих покриттів проводили з більшою концентрацією Ni(II) в електроліті.

Без додатково введеної води (при *x*=6) в'язкість рідкої системи, що містить холін хлорид, етиленгліколь і нікель хлорид (у молярному співвідношенні 1:2:1, відповідно), практично на два порядки перевищує

величини зазвичай притаманні водним системам. Очевидно, що це перешкоджатиме практичному впровадженню таких систем ДЛЯ використання при електроосадженні нікелевих покриттів. Але вже при вмісті води, що відповідає x=12, в'язкість сягає значень, близьких до водних відповідним електролітів. При цьому чином збільшується питома електропровідність іонної рідини.

При відносно малих густинах струму (що не перевищують близько 1 А/дм²) вихід за струмом реакції електроосадження нікелю близький до 95-100% (таблиця 5.1) для всіх значень *x*, при цьому осаджуються компактні гальванопокриття з доброю адгезією до основи.

Таблиця 5.1

Вплив густини струму і вмісту води на вихід за струмом реакції

електроосадження нікелю при 30	°(_
--------------------------------	----	---

Густина струму,	Вихід за струмом, %				
А/дм ²	<i>x</i> = 6	<i>x</i> = 9	<i>x</i> = 12	<i>x</i> = 15	<i>x</i> = 18
0,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,5	98,1	97,9	97,4	98,5	96,4
1,0	97,3	96,4	96,6	97,6	95,7
2,0	94,7	93,5	94,7	95,6	94,2
3,0	92,8	90,9	94,9	94,5	93,8
4,0	90,0	90,3	94,4	93,8	93,7

Однак при більш високих густинах струму виявляється вже помітне падіння виходу за струмом. Щоб запобігти погіршенню зовнішнього вигляду поверхні покриттів, уникнути «підгарів» та відшаровування покриття від основи, забезпечити максимально високий вихід за струмом і запобігти негативному впливу реакції виділення водню, у всіх подальших експериментах електроосадження нікелевих покриттів проводилося при густині струму 0,5 А/дм².

Що стосується температури електроліту, то її зростання практично не впливає на вихід за струмом реакції (таблиця 5.2). Однак раніше вже було встановлено, що при підвищених температурах в іонних рідинах на основі етиленгліколю, що містять різні концентрації NiCl₂·6H₂O, можливе хімічне осадження нікелю [72]. Ми також спостерігали хімічне осадження Ni з рідкої суміші ethaline + NiCl₂·6H₂O в інтервалі температур приблизно від 50 до 95°С. Щоб уникнути можливих ускладнень, пов'язаних з одночасним електролітичним хімічним i осадженням нікелю, далі проводили постійній електроосадження нікелевих покриттів при температурі електроліту 30°С, коли процес хімічного осадження практично не відбувається. Слід зазначити, що температура електроліту суттєво не впливає на зовнішній вигляд отриманих осадів Ni, вони компактні і блискучі або напівблискучі в широкому діапазоні температур від 25 до 95°С.

Таблиця 5.2

Температура	Вихід за струмом, %			
електроліту, °С	<i>x</i> = 6	<i>x</i> = 12	<i>x</i> = 18	
25	97,5	96,4	96,3	
30	98,1	97,4	96,4	
40	98,2	97,6	96,8	
50	97,4	98,3	97,4	
60	97,4	97,8	96,4	
70	97,4	97,4	96,4	

Вплив температури на вихід за струмом реакції електроосадження нікелю при густині струму 0,5 А/дм²

5.2 Вплив гідродинамічних та електрохімічних умов електроосадження на вміст ТіО₂ у композиційних покриттях

Відомо, що гідродинамічні умови мають помітний вплив на вміст осаджених композиційних покриттів [130]. З одного боку, інтенсивність перемішування електроліту визначає швидкість, з якою колоїдні частинки переносяться до електродної поверхні [179]. З іншого – перемішування електроліту в ході електроосадження композиційних шарів є необхідним для забезпечення доброго рівномірного розподілу частинок в електроліті [130].

Як випливає з рис. 5.2, вміст ТіО₂ в композиційних покриттях збільшується при зростанні швидкості перемішування в тому випадку, коли швидкість перемішування менше деякого порогового значення. Як тільки швидкість перемішування перевершує це порогове значення, вміст ТіО₂ в композитах починає знижуватися.



Рисунок 5.2 – Вплив швидкості перемішування на вміст ТіО₂ у композитах, електроосаджених при густині струму 10 мА/см² і концентрації діоксиду титану в електроліті 1 г/дм³.

Така поведінка може бути пояснена в рамках концепції, запропонованої Мауріним і Лаванантем [180]. Вони встановили, що для постійного значення

густини струму існують два конвективних режими. При відносно низькій швидкості перемішування інтенсифікація конвективної течії призводить до збільшення кількості частинок, ЩО доставляються поверхні до та інкорпоруються в покриття. Однак при відносно високій швидкості перемішування інкорпорація частинок послаблюється внаслідок відкидання слабо закріплених частинок інтенсивною радіальною течією. Це пояснює виникнення порогового значення швидкості перемішування, при якій вміст частинок у композиційному покритті досягає максимуму (приблизно 500 об/хв для досліджуваного гальванічного покриття Ni/TiO₂). Для забезпечення досить високого вмісту діоксиду титану в осаді всі наступні експерименти проводили при швидкості перемішування 500 об/хв.



Рисунок 5.3 – Вплив густини струму на вміст ТіО₂ в композитах, електроосаджених при швидкості перемішування 500 об/хв і концентрації діоксиду титану в електроліті 1 г/дм³.

На рис. 5.3 показано вплив катодної густини струму на склад композиційних покриттів Ni/TiO₂, отриманих з електроліту на основі DES. При збільшенні густини струму від 1 до 10 мА/см² спостерігається поступове збільшення вмісту TiO₂ в композиті. При подальшому зростанні густини струму (до 15 мА/см²) вміст TiO₂ в осаді трохи зменшується. У цілому зміна

вмісту титан діоксиду в композитах при збільшенні густини струму відносно невелика.

Багато дослідників виявили, що помірне зростання густини струму призводить до посилення інкорпорації частинок в осад, однак залежності можуть мати і більш складний характер [181]. У деяких дослідженнях зафіксовано чіткий максимум вмісту частинок у композиті при перевищенні деякого граничного значення густини струму.

Так, наприклад, у роботі [132] також спостерігали максимум на залежності вмісту частинок SiC в осадах від густини струму для електроосадження композитів Ni/SiC з DES. Було висловлено припущення про те, що при низьких густинах струму відносно невисока швидкість відновлення іонів Ni(II) дозволяє частинкам перебувати на поверхні електрода протягом часу, достатнього для їх адсорбції, що сприяє інкорпорації частинок. Подальше збільшення густини струму (це означає більш високу швидкість росту металевої матриці) перешкоджає закріпленню частинок і, як наслідок, вміст інертних частинок в осаді знижується. Така інтерпретація, напевно, дозволяє пояснити дані, отримані в даній роботі.

У всіх наступних експериментах композиційні покриття нікель-титан діоксиду у осаджували при постійному значенні густини струму, що дорівнює 10 мА/см².

На рис. 5.4 показана залежність вмісту діоксиду титану в електроосаджених композитах від концентрації нанопорошку TiO₂ в електроліті. При збільшенні концентрації TiO₂ у колоїдному електроліті спостерігається поступове збільшення вмісту діоксиду титану в осадах.

Кожна частинка, яка перебуває в колоїдному електроліті, вкрита тонким його шаром, який повинен бути вилучений при вбудовуванні у зростаючий металевий осад. Аналогічно тонкий шар електроліту повинен бути вилучений з електродної поверхні у процесі вбудовування частинок в осаджувану матрицю. Також слід враховувати можливу наявність адсорбційних шарів на електроді, які повинні бути повністю або частково зруйновані.



Рисунок 5.4 – Вплив концентрації діоксиду титану в електроліті на вміст ТіО₂ в композитах, електроосаджених при швидкості перемішування 500 об/хв і густині струму 10 мА/см²

Електроліти, що містять DES, відрізняються від водних істотно більшою в'язкістю і густиною [182, 183]. Очевидно, що системи на основі DES вимагають більше часу і витрат енергії на руйнування щільної і в'язкої плівки, що утворюється як на поверхні частинок, так і на зростаючій металевій матриці, що знижує швидкість включення частинок в осад і, відповідно, зменшує максимально досяжний вміст інертної дисперсної фази у синтезованому композиційному покритті.

5.3 Фізико-хімічні характеристики одержаних металевих Ni та композиційних Ni/TiO₂ покриттів

На рис. 5.5 наведені кілька типових фотографій СЕМ Ni-осадів, отриманих з електролітів, що містять ethaline + NiCl₂·xH₂O, при температурі 30°C та густині струму 5 мA/см². Кристалічні зерна на поверхні осаду є напівсферичними. З наведених зображень видно, що введення додаткової

води в електроліт призводить до згладжування поверхні (утворюються більш рівномірні осади з дрібнозернистою структурою).



Рисунок 5.5 – Фотографії СЕМ Ni-осадів з електроліту, що містить ethaline + NiCl₂· *x*H₂O, де *x*=6 (а), 12 (б), 18 (в). Усі покриття були осаджені при густині струму 5 мА/см²

EDX спектр показує, що поверхня осаду складається переважно з нікелю (не менше 96 мас. %) та слідів кисню і вуглецю (рис. 5.6). При збільшенні вмісту води в електроліті для осадження нікелю суттєві зміни хімічного складу осадів не виявлені. Відзначимо, що присутність невеликої кількості кисню і вуглецю на поверхні представляється досить ймовірним, хоча чутливість EDX аналізу не є достатньою для точного визначення таких домішкових елементів.



Рисунок 5.6 – Типові EDX спектри Ni-покриття, осадженого з електроліту, що містить ethaline + NiCl₂·12H₂O

На рис. 5.7 наведені типові дифрактограми Ni-осадів, отриманих з електролітів з різним вмістом води. На всіх рентгенівських дифрактограмах присутні піки при $2\theta = 44,6^{\circ}$, $51,9^{\circ}$ і $76,5^{\circ}$, відповідні площинам (111), (200) і (220) гранецентровано-кубічної (ГЦК) решітки Ni (згідно з даними JCPDS 01-070-1849). Дифракційні піки гексагональної щільноупакованої структури не були зафіксовані. Також на дифрактограмах виявляються дифракційні піки мідної основи при $2\theta = 43,5^{\circ}$, $50,5^{\circ}$ і $74,2^{\circ}$.



Рисунок 5.7 – Типові рентгенівські дифрактограми Ni гальванопокриття, отриманих з електролітів, що містять (a) ethaline + NiCl₂·6H₂O та (б) ethaline + NiCl₂·18H₂O.

Широкі розмиті піки на дифрактограмах Ni покриттів свідчать про нанокристалічну структуру. Середній розмір кристалітів *D* був розрахований на підставі ширини піків на половині їх висоти для кристалографічних площин (111), (200) і (220) ГЦК решітки нікелю з використанням рівняння (2.2). Обчислені значення наведені в табл. 5.3. Хоча однозначні і монотонні залежності не були виявлені, все ж загальний тренд полягає в деякому зростанні середнього розміру кристалітів при збільшенні концентрації води в електроліті для електроосадження. Отримані величини дуже близькі до описаних раніше в літературі (приблизно 6 нм) [184]. Ми припускаємо, що введення додаткової води в систему, що містить ethaline + NiCl₂·6H₂O, може призводити до прискорення процесів нуклеації і зростання зародків, що призводить до укрупнення нанокристалічної структури.

Таблиця 5.3

Обчислені значення розміру кристалітів в покритті, осадженому з електроліту на основі DES при температурі 30°С, густині струму 5 мА/см² та різного вмісту води в електроліті

Система	<i>D</i> , нм			
	(111)	(200)	(220)	
Ethaline + NiCl ₂ · $6H_2O$	5,5	3,2	4,7	
Ethaline + NiCl ₂ · 9H ₂ O	5,1	3,1	4,4	
Ethaline + NiCl ₂ \cdot 12H ₂ O	5,7	3,8	4,8	
Ethaline + NiCl ₂ · 15H ₂ O	7,5	5,2	6,2	
Ethaline + NiCl ₂ · 18H ₂ O	7,2	5,8	6,3	

Цікаво відзначити, що вміст води в електроліті нікелювання не впливає на переважну орієнтацію окремих кристалографічних площин Ni-шарів, оскільки відносна висота дифракційних піків окремих площин при цьому практично не змінюється (табл. 5.4).

106

Система	Відносна висота дифракційних піків, %			
Cherema	(111)	(200)	(220)	
Ethaline + NiCl ₂ · $6H_2O$	100	26	12	
Ethaline + NiCl ₂ · 9H ₂ O	100	27	12	
Ethaline + NiCl ₂ · 12H ₂ O	100	27	12	
Ethaline + NiCl ₂ · 15H ₂ O	100	25	13	
Ethaline + NiCl ₂ \cdot 18H ₂ O	100	27	12	

Вплив вмісту води в електроліті нікелювання на відносну висоту дифракційних піків для різних кристалографічних площин

Показано, що збільшення вмісту води в електроліті електроосадження призводить до підвищення мікротвердості Ni осадів (рис. 5.8). Слід зазначити, що нами отримані значення мікротвердості, помітно менші за виміряні раніше в роботі [184], однак, дуже близькі до величин мікротвердості, описаних Ебботтом [93].



Рисунок 5.8 – Вплив вмісту води в електроліті, що містить суміші ethaline + $NiCl_2 \cdot xH_2O$, на мікротвердість осадів

Відомо, що мікротвердість нанокристалічних матеріалів зазвичай зростає при зменшенні розміру кристалітів відповідно до рівняння Холла-Петча [185, 186]:

$$H = H_0 + kD^{-1/2} , (5.1)$$

де H₀ - значення мікротвердості для порівняно великого розміру кристалітів, D - розмір кристалітів, k - деяка константа, що залежить від природи матеріалу.

Як можна легко побачити, в нашому випадку, чим менше розмір кристалітів, тим нижче мікротвердість; це означає, що експериментальні дані не підкоряються рівнянню (5.1) (обернення ефекту Холла-Петча [187]). Як правило, обернення залежності Холла-Петча має місце при розмірі кристалітів, меншому деякого критичного значення (для нікелю приблизно 10 нм [188]). Очевидно, що розміри кристалітів нанокристалічних Niпокриттів, отриманих в даній роботі, не досягають зазначеного критичного значення, що і пояснює обернення ефекту Холла-Петча.

Вплив введення частинок TiO_2 (Degussa P 25) в нікелеву матрицю на морфологію поверхні покриттів, осаджених з електроліту на основі ethaline, проілюстровано на рис. 5.9.



Рисунок 5.9 – СЕМ зображення поверхні (а) чистого нікелю і (б-д) Ni/TiO₂ композиційних покриттів, осаджених при різному вмісті частинок титан діоксиду в електроліті (г/дм³): (б) 1, (в) 2, (г) 5, (г) 10 і (д) 15. Усі покриття були осаджені при швидкості перемішування 500 об/хв і густині струму 10 мА/см²

СЕМ зображення покриттів «чистого» Ni виявляють порівняно однорідну поверхню зi сфероїдною структурою, при цьому середній діаметр сфероїдів близький до 0,5-2 мкм (рис. 5.9 а). На поверхні є невелика кількість дефектів (невеликі виступи), однак тріщини не виявлені.

При введенні в електроліт невеликої кількості нанопорошку TiO₂ (1-5 г/дм³) на поверхні виникає велика кількість сфероїдів з розміром 2-10 мкм
(рис. 5.9 б-г). Згідно зі спектрами EDX, на поверхні композиційних покриттів Ni/TiO₂ спостерігається присутність Ni, Ti, O, C і Cl. Невеликі (слідові) кількості кисню, вуглецю і хлору можуть бути обумовлені впровадженням органічних компонентів електроліту, адсорбованих на електродній поверхні.

Цікаво відзначити, що структура поверхні стає більш рівномірною і подрібненою, коли концентрація TiO₂ досягає 10 г/дм³ (рис. 5.9 ґ). Однак подальше збільшення концентрації TiO₂ в електроліті призводить до огрубіння поверхневої структури і виникнення порівняно великих сфероїдних включень (рис. 5.9 д).

Отримані результати дозволяють висловити припущення про те, що наночастинки TiO₂, що знаходяться в електроліті на основі DES і вбудовуються в нікелеву матрицю, впливають на процеси нуклеації і зростання зародків, а також на формування металевих кристалітів. Таким чином, наночастинки TiO₂ виступають у ролі своєрідної поверхнево-активної добавки. Добре відомо, що введені в гальванічну ванну ПАР адсорбуються на зростаючій поверхні, забезпечують вирівнювання поверхні, викликаючи формування покриття з дрібнокристалічною структурою. В даному випадку при збільшенні концентрації частинок діоксиду титану позитивний ефект посилюється, і найбільш дрібнокристалічна згладжування поверхні морфологія поверхні спостерігається при концентрації ТіО₂ в електроліті, що дорівнює 10 г/дм³ (рис. 5.9 ґ). Подальше зростання концентрації частинок TiO₂ (до 15 г/дм³) може призводити до часткової агломерації частинок в електроліті. Вбудовування в металеве покриття більших частинок сприяє укрупненню і огрубінню кристалітів (рис. 5.9 д).

Слід зазначити, що вплив співосадження інертних частинок на механізм нуклеації і зростання зародків було раніше виявлено у випадку електроосадження композиційних покриттів Ni/SiC з DES [132].

Типові рентгенівські дифрактограми покриттів чистим нікелем і композитами Ni/TiO₂, осаджених з електроліту, що містить DES, показані на

рис. 5.10. Були зафіксовані рефлекси, відповідні гранецентрованій кубічній решітці нікелю, а також TiO₂ (анатаз). Внаслідок малої кількості TiO₂ в покритті, відповідні рефлекси фази анатазу досить слабкі, їх можна виявити на дифрактограмах тільки для зразків, отриманих з електролітів з найбільшою концентрацією частинок TiO₂ (10 і 15 г/дм³).



Рисунок 5.10 – Типові рентгенівські дифрактограми (а) Ni и (б, в) Ni/TiO₂ композиційних покриттів, електроосаджених з електроліту на основі DES при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 мA/см² і різній концентрації нанопрошку TiO₂ (г/дм³): (а) 0, (б) 1 і (в) 15

Великі значення ширини дифракційних піків нікелю на половині їх висоти свідчать про нанокристалічну структуру металевої матриці. Середній розмір кристалітів в осаді був визначений з використанням рівняння (2.2) для площини (111), що відповідає дифракційному піку з найбільшою інтенсивністю. Розраховані значення *D* представлені в табл. 5.5. Видно, що величини розміру кристалітів варіюються в порівняно вузькому діапазоні

приблизно 4-6 нм. Хоча чітко вираженої тенденції їх зміни не виявлено, можна зазначити, що найменший розмір кристалітів досягається при концентрації TiO_2 в електроліті, що дорівнює 10 г/дм³, де спостерігається найбільш рівномірна морфологія поверхні. Таким чином, існує певна кореляція між розмірами кристалітів, яких визначали за рівнянням Шеррера, і розміром зерен, які оцінювалися на підставі СЕМ зображень.

Таблиця 5.5

Обчислені значення розміру кристалітів в покритті, осадженому з електроліту на основі DES при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 мА/см² і різної концентрації ТіО₂ в електроліті

Концентрація ТіО ₂ в електроліті, г/дм ³	<i>D</i> , нм
0	12,6
1	13,4
2	13,3
5	11,8
10	9,9
15	13,9

Рис. 5.11 показує залежність між вмістом частинок TiO₂ у ванні нікелювання і мікротвердістю електроосаджених покриттів. Введення частинок діоксиду титану в нікелеву матрицю і збільшення його концентрації призводять до зростання мікротвердості осадів.



Рисунок 5.11 – Мікротвердість покриттів в залежності від концентрації ТіО₂ в електроліті. Покриття були електроосаджені при швидкості перемішування 500 об/хв і густині струму 10 мА/см²

композиційних осадів зазвичай пов'язують Зміцнення 3 двома механізмами: зміцненням за рахунок подрібнення зерен відповідно до Холла-Петча i дисперсійним рівняння зміцненням механізмом 38 Орована [189]. Рівняння Холла-Петча мікротвердість показує, ЩО матеріалу наноструктурованого зростає зменшенні розміру при нанокристалітів. Як показано вище (табл. 5.5), при збільшенні концентрації TiO₂ в електроліті не відзначається істотне зменшення розміру кристалітів. Тому ми вважаємо, що зростання мікротвердості композитів Ni/TiO₂, осаджених з електроліту на основі DES, визначається головним чином механізмом Орована. Цей ефект обумовлений наявністю розосереджених дрібних колоїдних частинок, які перешкоджають руху дислокацій в металевій матриці, що і приводить до збільшення твердості матеріалу [189, 1901. Зрозуміло, що збільшення концентрації щільно розташованих дисперсних частинок, захоплених покриттям, веде до зростання кількості перешкод для руху дислокацій. Це забезпечує посилення дисперсійного зміцнення.

Однак при найбільш високому вмісті ТіО₂ в електроліті (15 г/дм³) спостерігається помітне зниження мікротвердості, незважаючи на подальше збільшення вмісту діоксиду титану в осаді. Ми припускаємо, що зниження мікротвердості відбувається внаслідок того, що поверхня покриття стає більш грубозернистою, як це випливає з даних СЕМ (рис. 5.9 д): більш дефектна і менш однорідна структура поверхні призводить до зниження поверхневої міцності матеріалу.

5.4 Визначення корозійно-електрохімічних властивостей покриттів методом електродного імпедансу

Для того щоб охарактеризувати корозійну поведінку Ni покриттів ми використовували метод електродного імпедансу. Діаграми Найквіста (залежність уявної складової імпедансу Z_{imaa} від дійсної складової Z_{real}) були отримані при корозійному потенціалі у розчині 0,05 М H₂SO₄ (рис. 5.12) після попереднього витримування зразків у агресивному середовищі протягом 1 години. Діаграми Найквіста представляють собою стислі півкола, центр яких розташовується нижче дійсної осі. Такий вид діаграм свідчить швидкість корозії нікелю контролюється уповільненим ЩО про те, перенесенням заряду [191]. Спостережуване спотворення півкіл обумовлено поверхневою шорсткістю і неоднорідністю електродної поверхні. Цей ефект може бути теоретично описаний так званим елементом постійної фази (constant phase element, CPE) [192]. Для інтерпретації даних по електродному імпедансу була використана еквівалентна схема, яка наведена на рис. 5.13. Дана схема заміщення включає в себе поляризаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct}), елемент постійної фази, що характеризує поверхню розділу "твердий електрод / електроліт" (СРЕ), і омічний опір розчину (R_s).



Рисунок 5.12 – Діаграми Найквіста нанокристалічних Ni покриттів, осаджених з електролітів, що містять суміші ethaline + NiCl₂·*x*H₂O. Символи позначають виміряні (експериментальні) значення, суцільні лінії представляють розрахункові результати



Рисунок 5.13 – Електрична еквівалентна схема заміщення, що моделює поверхню розділу електрод / розчин

Поляризаційний опір процесу перенесення заряду, *R_{ct}*, визначається наступним виразом:

$$R_{ct} = \lim_{\omega \to 0} R(Z_f), \tag{5.2}$$

де $R(Z_f)$ – дійсна частина фарадеївського імпедансу Z_f , екстрапольована на нульову частоту.

Імпеданс елемента постійної фази може бути заданий наступною формулою [193]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1}, (5.3)$$

в якій Q – деяка постійна, $j = \sqrt{-1}$ – уявна одиниця, $\omega = 2\pi f$ – кутова частота в радіан/с, f – частота в Гц, n – безрозмірний емпіричний показник ступеню.

Вважається, що величина *n* може знаходитися в інтервалі значень від 0,5 (пористий електрод) до 1 (ідеальний плоский електрод, тобто ідеальний конденсатор) [194]. Введення елементу постійної фази в електричні еквівалентні схеми пов'язане з енергетичною та геометричною неоднорідністю електродної поверхні [192, 193].

На рис. 5.12 експериментальні дані представлені точками (символами на графіку), а безперервні лінії отримані шляхом підбору параметрів електричного кола, зображеного на рис. 5.13. Обчислені кінетичні параметри надані в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

N1-покриттів у розчині 0,05 М H_2SO_4 при стаціонарному потенціалі				
Система	<i>R_s</i> , Ом	<i>R_{ct}</i> , Ом	$Q, \operatorname{Om}^{-1} \cdot \mathbf{c}^n$	n
Ethaline + NiCl ₂ · $6H_2O$	11,37	8,45	78,81 · 10 ⁻³	0,526
Ethaline + NiCl ₂ · 9H ₂ O	11,22	8,81	$68,24 \cdot 10^{-3}$	0,530
Ethaline + NiCl ₂ · 12H ₂ O	11,49	8,85	$51,04 \cdot 10^{-3}$	0,629
Ethaline + NiCl ₂ · 15H ₂ O	11,05	16,32	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,985
Ethaline + NiCl ₂ · $18H_2O$	10,61	22,83	84,61 · 10 ⁻³	0,991

Обчислені параметри електродного імпедансу для нанокристалічних Ni-покриттів у розчині 0,05 М H₂SO₄ при стаціонарному потенціалі

Збільшення поляризаційного опору (R_{ct}) з ростом концентрації води у ванні нікелювання (x) вказує на підвищення корозійної стійкості Ni осадів.

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 [194].

На рис. 5.14 представлена залежність стаціонарного корозійного потенціалу (ОСР) гальванічного осаду, розміщеного в агресивному середовищі, що містить 3% NaCl, від концентрації TiO₂ в електроліті для осадження покриттів. Слід зазначити, що значення ОСР досить незначно змінюються в часі після занурення зразків у корозійне середовище (зміни не перевищують $\pm(25-30)$ мВ протягом 2 годин спостережень). Отже, виміряні величини ОСР відображають практично стаціонарний режим корозії.



Рисунок 5.14 – Електрична еквівалентна схема заміщення, що моделює поверхню розділу електрод / розчин.

Як бачимо, введення частинок TiO₂ у нікелеву матрицю і збільшення їх концентрації приводять до зміщення корозійного потенціалу в бік більш позитивних значень, що вказує на підвищення корозійної стійкості осадів. Однак коли концентрація TiO₂ досягає 15 г/дм³, значення ОСР дещо знижується.



Рисунок 5.15 – Типові діаграми Найквіста Ni і Ni/TiO₂ композиційних покриттів, електроосаджених з електроліту на основі DES при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 мА/см² і різному вмісті TiO₂ в електроліті (г/дм³): (а) 0, (б) 2, (в) 10 і (г) 15. Виміри проведені при стаціонарному корозійному потенціалі в розчині 3% NaCl. Геометрична площа поверхні електрода 2 см². Крапки позначають виміряні (експериментальні) значення імпедансу, суцільні лінії відображають результати апроксимації

Для того, щоб отримати більш детальну інформацію про вплив включення частинок TiO_2 в нікелеву матрицю на корозійну стійкість осадів, також був використаний метод спектроскопії електродного імпедансу. Вимірювання імпедансу були проведені при стаціонарному корозійному потенціалі. Кілька типових діаграм Найквіста для покриттів, осаджених з електроліту на основі DES, показані на рис. 5.15. Всі отримані діаграми Найквіста мають подібний вигляд: спектр імпедансу є деформованим півколом. Така поведінка, як і для систем з додаванням води, може бути описана так званим елементом постійної фази (СРЕ) [192], еквівалентна електрична схема якої, прийнятої для інтерпретації та аналізу експериментальних даних вимірювань імпедансу, представлена на рис. 5.13. Імпеданс елемента постійної фази може бути виражений формулою (5.3), вказаною вище.

Експериментальні дані на рис. 5.16 відображені точками, а суцільні лінії отримані шляхом апроксимації з використанням еквівалентної електричної схеми, представленої на рис. 5.13. Розраховані кінетичні параметри зведені в табл. 5.7. Для порівняння також наведені характеристики імпедансу корозії сталевої основи без покриття.

Таблиця 5.7

Розрахункові значення	параметрів	електродного	імпедансу	<i>к</i> орозії
стальної основи, Ni i Ni/TiO2	композицій	них покриттів	в розчині	3% NaCl

Система	<i>Rs</i> , Ом	R_{ct} , Om·cm ²	$Q \cdot 10^3$, $\mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{c}^n \cdot \mathrm{cm}^{-2}$	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

Поляризаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct}) може розглядатися як параметр, що однозначно характеризує корозійну стійкість покриття. Як випливає з отриманих даних, R_{ct} зростає при підвищенні вмісту TiO₂ в електроліті і, відповідно, в композиційному осаді, що вказує на зростання корозійної стійкості. Однак ця монотонна залежність порушується, коли вміст діоксиду титану в електроліті досягає 15 г/дм³: при цій концентрації TiO₂ спостерігається певне зниження R_{ct} . Таким чином, найбільш корозійностійкі покриття осаджуються з електроліту, що містить деяке порогове значення концентрації TiO₂ (приблизно 10 г/дм³).

Що стосується емпіричного показника n у рівнянні (5.3), то він більшою мірою характеризує ступінь неоднорідності електродної поверхні, ніж ступінь шорсткості поверхні (дійсну площу поверхні). Наші дані показують, що найбільш неоднорідна поверхня формується при зазначеному вище пороговому значенні концентрації TiO₂ в електроліті. Це відповідає великій кількості наночастинок, диспергованих у металевій матриці, що забезпечує утворенню вельми корозійно-стійкого матеріалу. Як збільшення, так і зменшення концентрації TiO₂ призводить до зростання значення n.

Зіставляючи значення *Q* для нікелю і нікель/діоксид-титанового композиту, осаджених з електроліту на основі DES, можна прийти до висновку, що найбільші значення *Q* відповідають найменшим емпіричним константам *n*.

Отже, беручи до уваги всі ці факти, можна стверджувати, що введення додаткової води в рідку суміш ethaline + NiCl₂·6H₂O призводить до зниження ступеня шорсткості і неоднорідності електроосаджених Ni-шарів і до підвищення їх корозійної стійкості в кислому розчині. Ми вважаємо, що слідові кількості молекул води, джерелом яких є використаний електроліт нікелювання, захоплюються зростаючим осадом під час процесу електроосадження і адсорбуються на активних центрах (наприклад, кристалічних дефектах) металевої поверхні, блокуючи їх і забезпечуючи швидке формування суцільної і більш стабільної пасивної плівки гідроксидів Ni. Крім того, корозійна стійкість Ni покриттів, осаджених з системи, що містить ethaline і добавки води, очевидно поліпшується внаслідок згладжування поверхні (більш високі значення n) пасивної плівки, що утворюється на поверхні осаду [195]. Що стосується введення наночастинок діоксиду титану в електроосаджену металеву матрицю, то це призводить до підвищення корозійної стійкості композиційних електроосадів у порівнянні з чистим нікелем. Ми вважаємо, що поліпшення корозійної стабільності обумовлено не тільки утворенням захисного фізичного бар'єру, який складається з «інертних» частинок ТіО₂ і частково блокує електродну i формуванням корозійних гальванічних поверхню, але також мікроелементів, в яких ТіО₂ виступає катодом, а нікель – анодом [196].

5.5 Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Ni/TiO2

Велику увагу в даний час викликає використання гетерогенних фотокаталізаторів (TiO₂/UV) для очищення стічних вод [197]. У цьому контексті пошук зручних і ефективних носіїв для TiO₂ каталізатора є важливою проблемою при розробці вдосконалених окислювальних процесів (advanced oxidation processes) [198]. Ми вважаємо, що електроосадження композиційних покриттів, що містять дисперсні частинки TiO₂, є вельми перспективним засобом розробки нових носіїв для діоксиду титану [199].

Фотокаталітичні властивості частинок TiO₂, іммобілізованих в Ni/TiO₂ композиційному гальваноосаді, були оцінені в реакції фотохімічного розкладання барвника метиленового синього ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) у воді по дією УФ-випромінювання [200]. Рис. 5.16 показує кінетичні криві фотохімічного розкладання; як видно, вони підкоряються кінетичним закономірностям реакцій псевдопершого порядку.



Рисунок 5.16 – Кінетичні криві розкладання барвника МС у воді під дією УФ-випромінювання під час присутності і відсутності Ni/TiO₂ фотокаталізатора. Дані представлені в напівлогарифмічних координатах реакцій псевдопершого порядку. Покриття були електроосаджені при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 мА/см² і різному вмісті TiO₂ в електроліті

Очевидно, що нахил прямих, побудованих в координатах «логарифм концентрації МС від часу», дозволяє визначити уявні константи швидкості процесу деколоризації (табл. 5.8).

Зростання концентрації титан діоксиду в електроліті, а відповідно, і в осадженому покритті, прогнозовано призводить до посилення фотокаталітичної активності (збільшення уявної константи швидкості) внаслідок збільшення поверхневої концентрації фотокаталізатора TiO₂. Після досягнення певного порогового значення, відповідного 10 г/дм³ TiO₂ в електроліті, фотокаталітична активність знижується при 15 г/дм³ TiO₂, що може бути пов'язано з укрупненням поверхневих зерен і часткової агломерації частинок діоксиду титану.

Таблиця 5.8

Обчислені значення уявної константи швидкості реакції розкладання барвника метиленового синього під дією УФ-випромінювання. Покриття були осаджені при швидкості перемішування 500 об/хв і густині струму

Концентрація нанопорошку ТіО ₂ в електроліті, г/дм ³	$k \cdot 10^3$, xb ⁻¹
0 (без фотокаталізатора, тобто фотоліз)	2,30
1	2,33
2	2,65
5	3,63
10	11,10
15	7,73

10 мА/см²

Слід спостерігаються симбатні між зазначити, що залежності дослідженими функціональними властивостями покриттів (ïx мікротвердістю, корозійною стійкістю і фотокаталітичною активністю) і вмістом ТіО2 в електроліті. Всі ці властивості досягають своїх «найкращих значень» при певному пороговому вмісті нанопорошку ТіО₂ в електроліті електроосадження (приблизно 10 г/дм³). Очевидно, що екстремальний характер цих залежностей викликаний двома основними факторами. Перший з них обумовлений відповідним збільшенням кількості TiO₂ в осаді. Другий може бути пов'язаний з наглядними змінами у стані поверхні покриття (морфологія поверхні, шорсткість поверхні, розмір зерен і т.п.).

Висновки до розділу 5

1. Була показана можливість отримання високоякісних компактних гальванічних осадів нікелю з низькотемпературного евтектичного розчинника, який складається з холін хлориду, етиленгліколю (ChCl + 2EG відповідно) та хлориду нікелю. Підвищення концентрації солі Ni(II), температури та зниження густини струму сприяє отриманню більш якісних і блискучих покриттів, та мати вихід за струмом реакції електроосадження Ni близького до 90-100%. Показано, що введення додаткової води до суміші ethaline + NiCl₂·*x*H₂O сприятливо впливає на отримання високоякісних нанокристалічних нікелевих осадів.

2. Показана можливість електроосадження композиту Ni/TiO₂ з низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline. Завдяки високій в'язкості і густині колоїдного електроліту на основі DES забезпечується висока дисперсна стабільність в порівнянні зі «звичайними» водними системами. 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. %.

3. Отримані СЕМ зображення демонструють, що морфологія поверхні гальванічних осадів згладжується при більш високій концентрації води. Електроосаджені нанокристалічні Ni-покриття мають гранецентровану кубічну структуру. Розмір нанокристалітів дещо зростає при підвищенні вмісту H₂O в електроліті. Для нанокристалічних Ni-покриттів в даній роботі спостерігалося обернення ефекту Холла-Петча. Композиційні гальваноосади Ni/TiO₂ мають нанокристалічну структуру. 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.

4. Встановлено, що введення води в електроліт гальваноосадження не призводить до погіршення експлуатаційних властивостей Ni покриттів.

Мікротвердість і корозійна стійкість підвищуються при збільшенні вмісту води.

5. Вимірювання електродного імпедансу показали, що введення додаткової води в систему, яка містить ethaline + NiCl₂·xH₂O, зменшує ступінь шорсткості і неоднорідності електроосаджених Ni-покриттів. Введення води в електроліт нікелювання на основі DES матиме позитивний вплив на властивості одержуваних осадів тільки в певному інтервалі концентрацій H₂O. В граничному випадку, при відносно високій концентрації води, електроліт перестане бути іонною рідиною і відбудеться перехід до звичайного водного розчину.

6. Співосадження частинок TiO₂ з нікелем приводить до значного поліпшення функціональних властивостей покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість в агресивному середовищі у композитів вище, ніж у випадку чистого нікелю. Інкорпорація частинок діоксиду титану в нікелеву матрицю надає поверхні осаду фотокаталітичну активність по відношенню до фотохімічної реакції руйнування органічних барвників.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [163-165, 201-205].

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у низькотемпературних евтектичних розчинниках, що містять холін хлорид, етиленгліколь, NiCl₂ та воду в мольному співвідношенні 1:2:1:x 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 0,1-1,0 моль/дм³) 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 процесів лінійній неускладнених незворотних електродних v вольтамперометрії. Дифузія в іонних рідинах не підкорюється рівнянню Стокса-Ейнштейна, і характер міграції складових IL 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 ТіО₂ 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 призводить до помітного поліпшення функціональних властивостей покриттів. Мікротвердість і корозійна стійкість в агресивному середовищі у композитів вище, ніж у нікелю. Інкорпорація частинок титан(IV) оксиду в нікелеву матрицю надає поверхні осаду фотокаталітичну активність по відношенню до фотохімічної реакції руйнування органічних барвників.

Список використаних джерел

1. Фиалков, Ю. Я. Электровыделение металлов из неводных растворов / Ю. Я. Фиалков, В. Ф. Грищенко. – К.: Наук. думка, 1985. – 240 с.

2. Peled, E. The electrodeposition of aluminium from aromatic hydrocarbons. Part 1. Composition of baths and effects of additives / E. Peled, E. Gileadi // J. Electrochem. Soc. – 1976. – Vol. 123 – P. 15-19.

3. Simanavicius, L. Electrodeposition of aluminum in the presence of some chromium compounds / L. Simanavicius // Chemija. – 1990. – Vol. 3 – P. 3

4. Bird, G. Observations on the electro-chemical influence of longcontinued electric currents of low tension / G. Bird // Phil. Trans. -127 - 1837 - P. 37-45.

Schlesinger M., Modern electroplating (4th edition) / M. Schlesinger,
 M. Paunovic – New York: The Electrochemical Society Inc, Pennington, NJ,
 Wiley, 2000. – 868 p.

Bussey, J. D. Electrodeposition of Metals from. Ionic Liquids / J. D.
 Bussey – Fr. Pat. 3564, 1848. – 29 p.

7. Dennis, J. K. Nickel and chromium plating, 3rd Ed. / J. K. Dennis, T.
E. Such – Cambridge: Woodhead Publishing, 1993. – 464 p.

8. Burkhardt, W. Galvanotechnik. 200 Jahre fortschreitend mit dem wissenschaftlichen Erkenntnisstand / W. Burkhardt // 1989. – Vol. 80. – P. 3385.

9. Burkhardt, W. Galvanotechnik. 200 Jahre fortschreitend mit dem wissenschaftlichen Erkenntnisstand / W. Burkhardt // 1989. – Vol. 80. – P. 2622.

Izutsu, K. Electrochemistry in Non-aqueous Solutions / K. Izutsu. –
 Wiley-VCH: Weinheim, 2002. – 346 p.

Abbott, A. P. Ionic liquids form ideal solutions / A. P. Abbott, G.
 Frisch, H. Garrett, J. Hartley // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47. – P.
 11876-11878.

12. Heintz, A. Ionic liquids: A most promising research field in solution chemistry and thermodynamics / A. Heintz, C. Wertz // Pure and Applied Chemistry. $-2006. - Vol. 78. - N_{\odot} 8. - P. 1587-1593.$

13. Verma, C. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview / C. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 233. – P. 403-414.

14. Xu, W. Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities / W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – P. 6170-6178.

15. Torriero, A. A. J. Electrochemistry in Ionic Liquids. Vol. 2: Applications / A. A. J. Torriero. – Springer International Publishing Switzerland, 2015. – 623 p.

Mjalli, F. S. Ionic liquids analogues based on potassium carbonate / F.
 S. Mjalli, J. Naser, B. Jibril, S. S. Al-Hatmi, Z. S. Gano // Thermochimica Acta. –
 2014. – Vol. 575. – P. 135-143.

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

MacFarlane, D. R. New dimensions in salt-solvent mixtures: A 4th evolution of ionic liquids Chong / D. R. MacFarlane, L. C. Alison, M. Forsyth, M. Kar, R. Vijayaraghavan, A. Somersb, J. M. Pringle // Faraday Discuss. – 2018. – Vol. 206 – P. 9–28.

Hayes, R. At the interface: Solvation and designing ionic liquids / R.
 Hayes, G. G. Warr, R. Atkin // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. –
 Vol. 12(8) – P. 1709-1723.

20. Belieres, J. P. Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization, and Proton Free Energy Level Representation / J. P. Belieres, C. A. Angell // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 111, – N_{2} 18. – P. 4926-4937.

21. Freemantle, M. Eyes on Ionic Liquids / M. Freemantle // Chemical and Engineering News. – 2000. – Vol. 78. – N_{20} 20. – P. 37.

Bockris, J. O'M. Modern electrochemistry. – Vol.1 (Ionics) / J. O'M.
Bockris, A. K. N. Reddy. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 769
p.

23. Abbott, A. P. Electrodeposition from Ionic Liquids / A. P. Abbott, F.Endres, D. R. MacFarlane. – Wiley-VCH: Weinheim, 2008. – P. 410

24. Вальден, П. Бюлл. Росс. Акад. Наук / П. Вальден – Санкт-Петербург, 1914. – 1800 с.

25. Hurley, F. H. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts / F. H. Hurley, T. P. Wier // Journal of The Electrochemical Society. – 1951. – Vol. 98. – N_{2} 5. – P. 203-206.

26. Hurley, F.H. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature / F.H. Hurley, T.P. Wier // Journal of The Electrochemical Society. $-1951. - Vol. 98. - N_{\odot} 5. - P. 207-212.$

27. Dyson, P. J. Transition metal chemistry in ionic liquids / P. J. Dyson // Transition Metal Chemistry. – 2002. – Vol. 27. – P. 353–358.

Olivier, H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis / H. Olivier // J. Mol. Catal. – 1999. – Vol. 146. – P. 285.

29. Hagiwara, R. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions / R. Hagiwara, Y. Ito // J. Fluorine Chem. – 2000. – Vol. 105 – P. 221.

30. Hagiwara, R. Room temperature ionic liquids / R. Hagiwara, T. Hirashiga, Y. Ito // J. Fluorine Chem. – 1999. – Vol. 99. – P. 1.

31. Fuller, J. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids / J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin // J. Electroanal. Chem. – 1998. – Vol. 459. – P. 29.

32. Hurley, F. H. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts / F. H. Hurley, T. P. Wier // Journal of The Electrochemical Society. – 1951. – Vol. 98. – N_{2} 5. – P. 203-206.

33. Wilkes, J. S. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis / J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey // Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21 – P. 1263-1264.

34. Wilkes, J. S. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids / J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko // Chem. Commun. – 1992. – P. 965-967.

35. Fuller, J. The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties / J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144 – P. 3881–3885.

 Quinn, B. M. Novel electrochemical studies of ionic liquids / B. M.
 Quinn, Z. Ding, R. Moulton, A. Bard // J. Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 1734-1742.

37. Swatloski, R. P. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate / R. P. Swatloski, J. D. Holbrey,
R. D. Rogers // Green Chem. – 2003. – Vol. 5. – P. 361-363.

38. Bonhôte, P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts / P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35. – P. 1168-1178.

39. Endres, F. Electrodeposition of metals from ionic liquids / F. Endres,A. P. Abbott, D. MacFarlane – Wiley-VCH: Weinheim, 2007. – 147 p.

40. Wasserscheid, P. Ionic liquids in synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton // Wiley-VCH: Weinheim, 2003. – P. 364.

41. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis / T. Welton // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99. – № 8. – P. 2071-2084.

42. Wasserscheid, P. Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis / P. Wasserscheid, W. Keim // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – Vol. 39.
– P. 3772-3789.

43. Earle, M. J. Ionic liquids. Green solvents for the future / M. J. Earle,
K. R. Seddon // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72. – P. 1391-1398.

44. Schröder, U. Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]-imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids / U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souzab, J. Dupontb // New J. Chem. – 2000. – Vol. 24. – P. 1009-1015.

45. MacFarlane, D. R. Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases / D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 4164-4170.

46. Robinson, J. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system in butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene / J. Robinson, R. A. Osteryoung // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 122.

47. Nu Li, Y. Electrochemical magnesium deposition and dissolution with high efficiency in ionic liquid / Y. Nu Li // Electrochem. Solid-State Let. – 2005. – Vol. 8. – P. 166-169.

48. Freyland, W. Nanoscale electrodeposition of metals and semiconductors from ionic liquids / W. Freyland, C. A. Zell, S. Z. El Abedin, F. Endres // Electrochim. Acta – 2003. – Vol. 48. – P. 3053-3061.

49. Borisenko, N. In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au (111) in the room temperature ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / N. Borisenko, S. Z. El Abedin, F. Endres // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 6250-6266.

50. Abbott, A. P. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains / A. P.

Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah // Chemical Communications. – 2001. – № 21. – P. 2010-2011.

51. Smith, E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications / E.
L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – № 21. – P. 11060-11082.

52. Sitze, M. S. Ionic liquids based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman scattering and ab initio calculations / M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman // Inorganic Chemistry. $-2001. - Vol. 40. - N_{\odot}. 10. - P. 2298-2304.$

53. Scheffler, T. B. Ionic liquids based on $FeCl_3$ and $FeCl_2$. Raman scattering and ab initio calculations / T. B. Scheffler, M. S. Thomson – In seventh international conferenceon molten salts. – Montreal: The electrochemical society. – 1990. – P. 281.

54. Abbott, A. P. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah // Chemical Communications. $-2003. - N_{2} 1. - P. 70-71.$

55. Abbott, A. P. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie, S. U. Obi // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2006. – Vol. 51. – P. 1280-1282.

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

57. Abbott, A. P. Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue / A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handaa, B. Stoddart // Green Chem. – 2007. – Vol. 8. – P. 784-786.

58. Zhang, Q. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41. – № 21. – P. 7108-7146.

59. Abbott, A. P. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations / A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson // Chemistry – A European Journal. – 2007. – Vol. 13. – № 22. – P. 6495-6501.

60. Gambino, M. Enthalpie de fusion de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree / M. Gambino, P. Gauneb, M. Nabaviana, M. Gaune-Escard, J. P. Brosa // Thermochim. Acta. – 1987. – Vol. 111. – P. 37-47.

61. Gambino, M. Capacite calorifique de l'uree ct de quelques melanges eutectiques a base d'urce entre 30 ct 140 °C / M. Gambino, J. P. Bros // Thermochim. Acta. – 1988. – Vol. 127. – P. 223-236.

62. Zhekenov, T. Formation of type III deep eutectic solvents and effect of water on their intermolecular interactions / T. Zhekenov, N. Toksanbayev, Z. Kazakbayeva, D. Shah, F. S. Mjalli // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – Vol. 441. – P. 43-48.

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

64. Seddon, K. R. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids / K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – P. 2275-2287.

65. Patinha, D. J. S. The role of water in cholinium carboxylate ionic liquid's aqueous solutions / D. J. S. Patinha, L. C. Tomé, H. Garcia, R. Ferreira, C. S. Pereira, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – Vol. 84. – P. 93-100.

Kohno, Y. Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation /
Y. Kohno, H. Ohno // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – P. 7119-7130.

67. McCalman, D. C. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride / D. C. McCalman, L. Sun, Y. Zhang, J. F.

Brennecke, E. J. Maginn, W. F. Schneider // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119. – № 19. – P. 6018–6023.

68. Yadav, A. Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293,15 K to 363,15 K / A. Yadav, S. Pandey // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2014. – Vol. 59. – P. 2221-2229.

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

70. Shah, D. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach / D. Shah, F. S. Mjalli // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – № 43. – P. 23900-23907.

71. Dennis, J. K. Nickel and Chromium Plating / J. K. Dennis, T. E. Such
– Elsevier Science, 2013. – 2015 p.

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

73. Yang, H. Tailoring nickel coatings via electrodeposition from a eutectic-based ionic liquid doped with nicotinic acid / H. Yang, X. Guo, N. Birbilis, G. Wu, W. Ding // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 9094–9102.

74. Watts, O. Rapid nickel plating / O. Watts // Transactions of the American Electrochemical Society. – 1916. – Vol. 29. – P. 395.

75. Schlesinger, M. Modern Electroplating: 5th Edition / M. Schlesinger,M. Paunovic – 2010. – P. 736.

76. Grujicic, D. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions / D. Grujicic, B. Pesic // Electrochim Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 2678–2690.

77. Hoare, J. P. On the role of boric acid in the Watts bath / J. P. Hoare // Journal of The Electrochemical Society. – 1986. – Vol. 133. – P. 2491.

78. Oliveira, E. M. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology / E. M. Oliveira, G. A. Finazzi, I. A. Carlos // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5978–5985.

79. Supicova, M. Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni / M. Supicova, R. Rozik, L. Trnkova, R. Orinakova, M. Galova // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2006. – Vol. 10. – P. 61–68.

80. Mimani, T. Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study / T. Mimani, S. M. Mayanna // J. Appl. Electrochem. – 1993. – Vol. 23. – P. 339–345.

81. Well, R. Electron-Micro Structure of Electroplated Nickel / R. Well,
H. C. Cook // Journal of the Electrochemical Society. – 1962. – Vol. 109. – P. 295-301.

82. Gu, C. One-step fabrication of nanostructured Ni film with lotus effect from deep eutectic solvent / C. Gu, J. Tu // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. – 2011. – Vol. 27. – P. 10132–10140.

83. You, Y. Electrochemical synthesis and characterization of Ni-P alloy coatings from eutectic-based ionic liquid / You Y., Gu C., Wang X., Tu J. // Journal of the Electrochemical Society. – 2012. – Vol. 159. – P. 642–648.

84. You, Y. H. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent / Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang, J. P. Tu // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – P. 3632-3638.

85. Vijayakumar, J. Electrodeposition of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution / J. Vijayakumar, S. Mohan, S. Anand Kumar, S. R. Suseendiran, S. Pavithra // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 10208–10214.

86. Anicai, L. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids - Evaluation of corrosion behavior / L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, P. Prioteasa, T. Visan // Electrochim Acta. – 2013. – Vol. 114. – P. 868–877.

87. Fashu, S. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent / S. Fashu, C. D. Gu, X. L. Wang, J. P. Tu // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 34–41.

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

89. Abbott, A. P. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed // Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 43. – P. 3447–3452.

90. Wilkes, J. S. Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry / J. S. Wilkes // ACS Symp. Ser. – 2002. – Vol. 818. – P. 214–229.

91. Smith, E. L. Time resolved in situ liquid atomic force microscopy and simultaneous acoustic impedance electrochemical quartz crystal microbalance measurements: a study of Zn deposition / E. L. Smith, J. C. Barron, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Analytical Chemistry. – 2009. – Vol. 81. – P. 8466–8471.

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

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

94. Anicai, L. Studies regarding the nickel electrodeposition from choline chloride based ionic liquids / L. Anicai, A. Florea, T. Visan // Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. – 2011. – P. 261-286.

95. Florea, A. Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids electrochemical synthesis and characterization / A. Florea, L. Anicai, S. Costovici // Surf. Interface Anal. – 2010. – Vol. 42. – P. 1271–1275.

96. Shrestha, N. K. Composite plating of Ni/SiC using azo-cationic surfactants and wear resistance of coatings / N. K. Shrestha, M. Masuko, T. Saji // Wear. – 2003. – Vol. 254. – P. 555–564.

97. Qu, N. S. Pulse co-electrodeposition of nano Al₂O₃ whiskers nickel composite coating / N. S. Qu, K. C. Chan, D. Zhu // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 50. – P. 1131–1134.

98. Chan, K. C. Low temperature and high strain rate superplasticity of the electrodeposited Ni/Si₃N₄(W) composite / Chan K. C., Wang G. F., Wang C. L., Zhang K. F. // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 1285–1290.

99. Zhao, H. J. Friction and wear behavior of Ni-graphite composites prepared by electroforming / H. J. Zhao, L. Liu, W. B. Hu, B. Shen // Mater. Des. – 2007. – Vol. 28. – P. 1374–1378.

100. Singh, D. K. Electrodeposition and characterization of Ni–TiC composite using N-methylformamide bath / D. K. Singh, V. B. Singh // Mater. Sci. Eng.: A. – 2012. – Vol. 532. – P. 493–499.

101. Gul, H. Characteristics of electro-co-deposited Ni–Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings / H. Gul, F. Kilic, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut // Wear. – 2009. – Vol. 267. – P. 976–990.

102. Qu, N. S. Fabrication of Ni-CeO₂ nanocomposite by electrodeposition
/ N. S. Qu, D. Zhu, K. C. Chan // Scr. Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 1421–1425.

103. Hasannejad, H. EIS study of nano crystalline Ni-cerium oxide coating electrodeposition mechanism / H. Hasannejad, T. Shahrabi, M. Jafarian, A. S. Rouhaghdam // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 924–1930.

104. Spanou, S. Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites / S. Spanou, A. I. Kontos, A. Siokou, A. G. Kontos, E. A. Pavlatou // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 105. – P. 324–332.

105. Zhang, Y. H. Preparation of Ni nanoparticle-TiO₂ nanotube composite by pulse electrodeposition / Y. H. Zhang, Y. N. Yang, P. Xiao // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 2429–2431.

106. Aruna, S. T. Effect of titania particles preparation on the properties of Ni-TiO2 electrodeposited composite coatings / S. T. Aruna, M. Muniprakash, V. W. Grips // Journal of Applied Electrochemistry. – 2013. – Vol. 43. – P. 805–815.

107. Aal, A. A. Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application / A. A. Aal, H. B. Hassan // Journal of Alloys and Compounds. – 2009.
– Vol. 477. – P. 652–656.

108. Vasil'eva, E. A. Electrodeposition of Composite $Fe-TiO_2$ Coatings from Methanesulfonate Electrolyte / E. A. Vasil'eva, A. V. Tsurkan, V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – Vol. 52. – P. 532-537.

109. Pradhan, A. K. Pulse-reverse electrodeposition of Cu–SiC nanocomposite coating: effect of concentration of SiC in the electrolyte / A. K. Pradhan, S. J. Das // Alloys Compd. – 2014. – Vol. 590. – P. 294–302.

 Zarghami, V. Alteration of corrosion and nanomechanical properties of pulse electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings / V. Zarghami, M. J. Ghorbani // Alloys Compd. – 2014. – Vol. 598. – P. 236–242.

111. Mohajeri, S. Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution / S. Mohajeri, A. Dolati, S. Rezagholibeiki // Mater. Chem. Phys. – 2011.
– Vol. 129. – P. 746–750.

112. Surender, M. Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite coatings / M. Surender, B. Basu, R. Balasubramaniam // Tribol. Int. – 2004. – Vol. 37. – P. 743–749.

113. Shi, L. Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing MoS₂ / L. Shi, C. F. Sun, W. M. Liu // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol. 254. – P. 6880–6885.

114. Kuo, S. L. The influence of process parameters on the MoS_2 content of Ni-MoS₂ composite coating by the robust design method / S. L. Kuo, J. Chin // Inst. Eng. – 2004. – Vol. 27. – P. 243–251.

115. Tsubota, T. Composite electroplating of Ni and surface-modified diamond particles with silane coupling regent / T. Tsubota, S. Tanii, T. Ishida, M. Nagata // Diamond Relat. Mater. 2005. – Vol. 14. – P. 608–612.

116. Lin, T. C. Temperature effect on hydrogen response for cracked carbon nanotube/nickel (CNT/Ni) composite film with horizontally aligned carbon nanotubes / T. C. Lin, B. R. Huang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 185. – P. 548–552.

117. Sun, A. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on nickel and multi-walled carbon nanotubes nanohybrid films fabricated by one-step co-electrodeposition in ionic liquids / A. Sun, J. B. Zheng, Q. L. Sheng // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 65. – P. 64-69.

118. Sknar, Yu. E. Properties of Ni-TiO₂ composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – P. 469–475.

119. Mohajeri, S. The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni-TiO₂ nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates / S. Mohajeri, A. Dolati, M. Ghorbani // Surface and Coatings Technology. -2015. - Vol. 262. - P. 173–183.

120. Gomes, A. Zn-TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition / A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, M. H. Mendonça, F. M. Costa // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2005. – Vol. 9. – P. 190–196.

121. Song, K. Photocatalytic activity of (copper, nitrogen) - codoped titanium dioxide nanoparticles / K. Song, J. Zhou, J. Bao, Y. Feng // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – P. 1369–1371.

122. Lajevardi, S. A. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings / S. A. Lajevardi, T. Shahrabi // Applied Surface Science. -2010. - Vol. 256. - P. 6775-6781.

123. Li, Q. Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet / Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 482. – P. 339–344.

124. Sknar, Yu. E. Photocatalytic activity of Ni-TiO₂ composites electrodeposited on a nickel matrix with developed surface / Yu. E. Sknar, I. V. Sknar, A. A. Savchuk, A. A. Bezik, F. I. Danilov // Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii. – 2017. – N_{2} . 6. – P. 50–56.

Abbott, A. P. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride / A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, K. S. Ryder // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 599. – P. 288–294.

126. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride / A. P. Abbott, K. E. Ttaib, G. Frisch, K. J. McKenzie, K. S. Ryder // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – P. 4269–4277.

127. Abbott A. P. The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents / A. P. Abbott, K. E. Ttaib, G. Frisch, K. S. Ryder, D. Weston // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14. – P. 2443–2449.

128. Martis, P. Electro-generated nickel/carbon nanotube composites in ionic liquid / P. Martis, V. S. Dilimon, J. Delhalle, Z. Mekhalif // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 5407–5410.

129. You, Y. H. Electrochemical preparation and characterization of Ni– PTFE composite coatings from a non-aqueous solution without additives / Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang, J. P. Tu // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – Vol. 7. – P. 12440–12455. 130. Low, C. T. J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – 371–383.

131. Li, R. Electro-codeposition of Ni-SiO₂ nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with improved corrosion resistance / R. Li, Y. Hou, J. Liang // Applied Surface Science. – Vol. 367. – P. 449-458.

132. Li, R. Electrodeposition and characterization of Ni–SiC composite coatings from deep eutectic solvent / R. Li, Q. Chu, J. Liang // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 44933–44942.

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

134. Фролов, Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под. ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского – Москва: Химия, 1986. – 216 с.

135. Слесаренко, О. А. Прикладная электрохимия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. / О. А. Слесаренко, И. М. Жарский – Минск: БГТУ, 2010. – 98 с.

136. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург – Москва: Техносфера, 2006. – 216 с.

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

138. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy / C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladdena, M. D. Mantle // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13. – P. 21383–21391.

139. Shah, D. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach / D. Shah, F. S. Mjalli // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – № 43. – P. 23900-23907.

140. Bockris, J. O'M. Modern electrochemistry. – Vol.1 (Ionics) / J. O'M.
Bockris, A. K. N. Reddy. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 767
p.

141. Abbott, A. P. Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids / A. P. Abbott // Physical Chemistry Chemical Physics. -2004. -Vol. 5. $- N_{2} 8. -$ P. 1242-1246.

142. Hou, Q. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids and Ionic Liquid-Based Solvent Systems / Q. Hou, M. Ju, W. Li, L. Liu, Y. Chen, Q.Yang // Molecules. – 2017 – Vol. 22. – P. 1-24.

143. Park, J. I. A Thermophilic Ionic Liquid-Tolerant Cellulase Cocktail for the Production of Cellulosic Biofuels / J. I. Park, E. J. Steen, H. Burd, S. Evans, A. M. Redding-Johnson, T. Batth, P. L. Benke, P. D'haeseleer, N. Sun, K. L. Sale, J. D. Keashng, T. S. Lee, C. J. Petzold, A. Mukhopadhyay, S. W. Singer, B. A. Simmons, J. M. Gladden // PLoS. One. – 2012. – Vol. 7. – e37010.

144. Hong, F. Bacterial cellulose production from cotton-based waste textiles: Enzymatic saccharification enhanced by ionic liquid pretreatment / F. Hong., X. Guo, S. Zhang, S. Han, G. Yang, L. J. Jonsson // Bioresour. Technol. – 2012. – Vol. 104. – P. 503-508.

145. Bockris, J. O'M. Modern electrochemistry bockris / J. O'M. Bockris,A. K. N. Reddy – New York: Plenum Press., 1970. – 382 p.

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

147. Abbott, A. P. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids / A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 9142–9147. 148. Abbott, A. P. Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts / A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed // Chemistry – A European Journal. – 2004. – Vol. 10. – P. 3769-3774.

149. Griffiths, T. R. Effects of cations upon absorption spectra. Part 4.
Octahedral-tetrahedral equilibria between chloro-nickel(II) complexes in ethylene glycol and glycerol / T. R. Griffiths, R. K. Scarrow // Trans. Faraday Soc. – 1969.
– Vol. 65. – P. 3179–3186.

150. Knetsch, D. Alcohols as ligands: part IV. Complexes of ethylene glycolwith some metal(II) sulfates and nitrates / D. Knetsch, W. L. Groeneveld // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1973. – Vol. 92. – P. 855–864.

151. Nylander, L. R. Nickel halide complexes of ethylene glycol and oxygensubstitutedglycols / L. R. Nylander, S. F. Pavkovic // Inorg. Chem. – 1970.
– Vol. 9. – P. 1959–1960.

152. Zhang, J. Hydrogen bonding interactions betweenethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study / J. Zhang, P. Y. Zhang, K. Ma, F. Han, G. H. Chen, X. H. Wei // Sci. China, Ser. B Chem. – 2008. – Vol. 51. – P. 420–426.

153. Liu, W. The stability of aqueous nickel(II)chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV–Visible spectroscopic experiments / W. Liu, A. Migdisov, A. Williams-Jones // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – Vol. 94. – P. 276–290.

154. Cotton, F. A. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition / F. A.
Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann // John Wiley and Sons, 1999.
– P. 1376.

155. Gu, C. D. Thermochromic behavior of chloro-nickel(II) in deep eutecticsolvents and their application in thermochromic composite films / C. D. Gu, J. P. Tu // RSC Advances. – 2011. – Vol. 1. – P. 1220–1227.

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

157. Abbott, A. P. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory / A. P. Abbott, G. Capper, S. Gray // Chem. Phys. Chem. – 2006. – Vol. 7. – P. 803–806.

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

159. Hartley, J. M. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents / J. M. Hartley, C. M. Ip, G. C. H. Forrest, K. Singh, S. J. Gurman, K. S. Ryder, A. P. Abbott, G. Frisch // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53 – P. 6280–6288.

160. HyperChem (HyperCube) homepage. Available at: http://www.hyper.com.

161. Shaiderov, D. A. Effect of water addition on some physicochemical properties of deep eutectic solvents containing NiCl₂· $6H_2O$, 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.

162. 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.

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

164. Проценко, В. Низькотемпературні евтектичні суміші: фізикохімічні 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.

165. Шайдеров, Д. А. Електроосадження нікелю з електрохімічних систем на основі іонних рідин / Д. А. Шайдеров, В. С. Проценко, А. А. Кітик, Ф. И. 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.

166. 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.

167. 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.

168. 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.

169. Gosser, D. K. Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms / D. K. Gosser // New York: VCH Publishers, Inc., 1993. – 153 p.

170. Galus, Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis, 2nd (Revised) Edition / Z. Galus // New York and Warsaw: EllisHorwood and Polish Scientific Publishers, 1994. – 593 p.

171. Delahay, P. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography / P. Delahay // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75. – P. 1190–1196.

172. Reinmuth, W. H. Irreversible systems in stationary electrode polarography / W. H. Reinmuth // Analytical Chemistry. – 1960. – Vol. 32. – P. 1891–1892.

173. Nicholson, R. S. Theory of stationary electrode polarography. Singlescan and cyclic methods applied to reversible irreversible, and kinetic systems / R. S. Nicholson, I. Shain // Analytical Chemistry. – 1964. – Vol. 36. – P. 706–723.

174. Taylor, A. W. Non-classical diffusion in ionic liquids / A. W. Taylor,
P. Licence, A. P. Abbott // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol.
13. – P. 10147–10154.

175. Bagotsky, V. S. Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition /V. S. Bagotsky // New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. – 722 p.

176. Protsenko, V. S. Activation energy of electrochemical reactionmeasured at a constant value of electrode potential / V. S. Protsenko, F. I. Danilov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2011. – Vol. 651. – P. 105–110.

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

178. Лебедева, О. К. Ионные жидкости в электрохимических процессах / О. К. Лебедева, Д. Ю. Культин, Л. М. Кустов, С. Ф. Дунаев // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. 48. – № 6. – С. 59-73.

179. Fransaer, J. Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals. / J. Fransaer, J. P. Celis, J. R. Roos // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – Vol. 139. – P. 413–425.

180. Maurin, G. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode / G. Maurin, A. Lavanant // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – Vol. 25. – P. 1113–1121.

181. Walsh, F. C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology / F. C. Walsh, C. Ponce de Leon // Trans Inst MetFinish. – 2014. – Vol. 92, – P. 83–98.

182. Bobrova, L. S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing $CrCl_3 \cdot xH_2O$ and choline chloride / L. S. Bobrova, F. I. Danilov, V. S. Protsenko // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 223. – P. 48–53.

183. Sknar, Yu. E. Properties of Ni-TiO₂ composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte / Yu. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar, F. I. Danilov // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – P. 469–475.

184. Gu, C. D. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride–ethylene glycol / C. D. Gu, Y. H. You, Y. L. Yu, S. X. Qu // Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 205. – P. 4928-4933.

185. Hall, E. O. The deformation and ageing of mild steel: iii discussion of results / E. O. Hall // Proc. Phys. Soc., Sect. B. – 1951. – Vol. 64. – P. 747.

186. Petch, N. J. The upper yield stress of polycrystalline iron / N. J. Petch// Acta Metallurgica. – 1964. – Vol. 12. – P. 59-65.

187. Wang, N. Room Temperature Creep Behavior of Nanocrystalline Nickel Produced by an Electrodeposition Technique / N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust, U. Erb // Mater. Sci. Eng.: A. – 1997. – Vol. 237. – P. 150-158. 188. Carlton, C. E. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? / C. E. Carlton, P. J. Ferreira // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55. – P. 3749-3756.

189. Hou, F. Effect of the dispersibility of ZrO_2 nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings / F. Hou, W. Wang, H. Guo // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252. – 3812-3817.

190. Protsenko, V. S. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, I. V. Smenova, A. S. Baskevich, I. A. Danilenko, T. E. Konstantinova, F. I. Danilov // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2015. – Vol. 51. – P. 65-75.

191. Hamed, E. Corrosion inhibition of nickel in H₂SO₄ solution by alanine
/ E. Hamed, S. S. Abd El-REhim, M. F. El-Shahat, A. M. Shaltot // Mater. Sci.
Eng. B. – 2012. – V. 177. – P. 441-448.

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

193. Rammelt, U. On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes / U. Rammelt, G. Reinhard // Electrochimica Acta. – 1990. – Vol. 35. – P. 1045-1049.

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

195. Wang, L. Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution / L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 55. – P. 657-660.

196. Ranganatha, S. Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO₂ composite coatings and their properties / S. Ranganatha, T. V. Venkatesha, K. Vathsala // Applied Surface Science. $-2010. - Vol. 256. - N_{2} 24. - P. 7377-7383.$

197. Aslam, M. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: recent developments, limitations and new avenues for applications / M. Aslam, Z. Ahmad, A. Khan // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. 4143–4164.

198. Shan, A. Y. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis / A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid // Applied Catalysis A: General. 2010. – Vol. 389. – P. 1–8.

199. Protsenko, V. S. Fe/TiO₂ composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation / V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, A.V. Tsurkan, A. A. Kityk, S. A. Korniy, F. I. Danilov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 5, – P. 136–146.

200. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water / A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol. 31. – P. 145–157.

201. 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.

202. 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.

203. Шайдеров, Д. А. Електроосадження нікелю та композитів нікельдіоксид 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 // І Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», 10 квітня 2017 р. (очна участь): матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 134-137. 204. 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. – No 6. – P. 1131-1138.

205. 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.

ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ Проректор з наукової роботи **ДВНЗ УДХТУ** р хім. наук, професор О. В. Харченко Anino . 02 2021 p.

Акт

впровадження в навчальний процес ДВНЗ "Український державний хімікотехнологічний університет"

результатів дисертаційної роботи Шайдерова Дениса Артуровича

" Електроосадження нікелю та композитів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників "

Цим актом засвідчується, що наукові результати дисертаційної роботи Шайдерова Дениса Артуровича на тему "Електроосадження нікелю та композитів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників" використовуються в навчальному процесі при проведенні лекцій, лабораторних робіт та практичних занять на кафедрі фізичної хімії (модулі: "Електрохімія" та "Властивості розчинів").

Декан факультету ХТтаЕ, канд. хім. наук, доцент

Ясухаеви Д. А. Сухомлин

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

О.Б. Веліченко

ДОДАТОК Б СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

 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.

 Protsenko, V. S. Physicochemical and electrochemical properties of deep eutectic solvents containing dissolved Ni(II) and Cr(III) salts: the effects of water content (chapter 1) / V. S. Protsenko, A. A. Kityk, L. S. Bobrova, D. A. Shaiderov, F. I. Danilov // Ionic liquids electrochemistry, uses and challenges. Monograph (Editor Bính Xuân). – New York: Nova Science Publishers, 2017. – P. 1-34.

3. 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.

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.

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. – \mathbb{N} 6. – P. 1131-1138.

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.

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

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.

9. Shaiderov, D. A. Effect of water addition on some physicochemical properties of deep eutectic solvents containing NiCl₂·6H₂O, 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.

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.

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.

12. Шайдеров, Д. А. Електроосадження нікелю з електрохімічних систем на основі іонних рідин / Д. А. Шайдеров, В. С. Проценко, А. А. Кітик, Ф. И. 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.

13. Шайдеров, Д. А. Електроосадження нікелю та композитів нікельдіоксид 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 // І Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів», 10 квітня 2017 р. (очна участь): матеріали конференції. – Дніпро, 2017. – С. 134-137.