Нікель

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ З ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

MICT

ВСТУП	4		
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ			
1.1 Глибоко евтектичні розчинники та їх властивості			
1.1.1 Іонні рідини	4		
1.1.2 Глибоко евтектичні розчинники	5		
1.1.3 Фізико-хімічні та електрохімічні властивості глибоко	7		
евтектичних розчинників			
1.1.4 Особливості масоперенесення у новітніх розчинниках. Діркова	9		
теорія			
1.1.5 Перспективи використання глибоко евтектичних розчинів для	10		
отримання гальванічних осадів металів, сплавів та композитів			
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	12		
2.1 Методики проведення експериментів	12		
2.1.1 Методика синтезу низькотемпературної евтектичної суміші	12		
Ethaline та нікелювання на його основі			
2.1.2 Визначення фізико-хімічних параметрів електролітів	13		
2.1.3 Методика отримання гальванічних осадів нікелю та композитів з	13		
електролітів нікелювання на основі низькотемпературних евтектичних			
розчинників			
2.1.4 Аналіз складу композитних покритів Ni/TiO ₂	14		
2.1.5 Визначення мікротвердості, корозійної стійкості, аналіз	14		
морфології Ni/TiO ₂ композитів. Оцінка фотокаталітичних властивостей			
композитних покриттів			
2.2 Обговорення результатів	15		
2.2.1 Фізичні властивості електролітів на основі глибоко евтектичних	15		
розчинників			
2.2.2 Вплив різних факторів на склад композитних покриттів	19		
2.2.3 Дослідження поверхні покриттів методом СЕМ			

2.2.4 Рентгеноструктурні дослідження композитних покриттів 23 отриманих з глибокоевтектичних розчинників

2.2.5 Мікротвердість композитів покриттів отриманих з глибоко 24 евтектичних розчинників

2.2.6 Фотокаталітичні властивості композитних покриттів Ni–TiO₂ 25 отриманих з глибоко евтектичних розчинників

 2.2.7
 Дослідження корозійної поведінки композитних покриттів
 26

 отриманих з низькотемпературного евтектичного розчинника методом CEI
 30

 Висновки
 30

 Список використаної літератури
 31

 Додаток А
 37

 Додаток Б
 38

 Додаток В
 40

ВСТУП

Робота присвячена передовому сімейству іонних рідин, так званим глибоко евтектичним розчинникам (DES), яким в даний час науковим товариством приділяється особлива увага. DES являє собою рідину, яка зазвичай складається з двох або трьох дешевих і безпечних компонентів, які здатні до самоасоціації. Їх синтезують шляхом простого змішування компонентів, які один з одним взаємодіють за допомогою водневих зв'язків, і утворюють евтектичну суміш з температурою плавлення значно меншою, ніж у кожного компонента індивідуально. DES зазвичай рідкі при температурі нижче 100 °C. Їх фізико–хімічні властивосі, схожі на властивості традиційно використовуваних іонних рідин, але при цьому DES значно дешевше і екологічніше. Завдяки цим чудовим перевагам, DES привертають до себе все більшу увагу у багатьох областях досліджень.

Електроосадження різних металів та сплавів з використанням DES привертає значну увагу. Оскільки глибоко евтектичні розчинники є дешевшими та простішими в приготуванні у порівнянні з іншими типами іонних рідин. Осаджені з DES нікелеві покриття мають безпористу структуру, також вони мають більшу мікротвердість та корозійну стійкість порівняно з покриттями отриманими зі «звичайних» водних електролітів нікелювання.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Глибоко евтектичні розчинники та їх властивості1.1.1 Іонні рідини

Визначення того, що іонна рідина являє собою клас рідин, який складається з іонів і є рідким при температурах <100 °C, традиційно використовується для іонних рідин та класичних розплавлених солей, які плавляться за високих температур. Однак іонними рідинами в даний час називаються розчини, які складаються з іонів.

Традиційне визначення було вперше використане для опису іонних рідин на основі хлоралюмінату [1]. Основним недоліком іонних рідин на основі хлоралюмінату є притаманна їм чутливість до вологи, яка обумовлена швидким гідролізом AlCl₃ в умовах контакту з вологим середовищем. Чутливість до вологи може бути дещо зменшена шляхом заміни AlCl₃ на більш стабільні до гідролізу галогеніди металів, наприклад на $ZnCl_2$. Іонні рідини, утворені з органічних катіонів та $AlCl_3$ і $ZnCl_2$ часто називають першим поколінням іонних рідин [2]. Друге покоління іонних рідин – це рідини, які повністю складаються з дискретних іонів, а не евтектичні суміші складних іонів, як іонні рідини першого покоління. Уілкс і Заворотко, працюючи з алкилімідазолінієвими солями, виявили, що повітря- і вологостійкі рідини можуть бути синтезовані шляхом заміни AlCl₃, який використовували в іонних рідинах першого покоління на тетрафторборат [3]. Вологостійкість цього класу іонних рідин може бути покращена за рахунок використання більшої кількості гідрофобних аніонів, таких як трифлюоресмосульфонат (CF₃SO₃--), бітрифторметансульфонилімід [(CF₃SO₂)₂N⁻] і ттритрифторметансульфонилметід $[(CF_3SO_2)C^{-}]$ [4–6]. Також перевагою іонних рідин другого покоління є широке «електрохімічне вікно», що дозволяє осаджувати активні метали які неможливо отримати з іонних рідин на основі хлоралюмінату [4].

1.1.2 Глибоко евтектичні розчинники

Глибоко евтектичні розчинники (або низькотемпературні евтектичні розчинники), як новий тип іонних рідин, були детально досліджені Ебботом та співробітниками [7–9]. Вони показали можливість утворення низькотемпературних евтектичних сумішей четвертинної амонієвої солі – холін хлориду з донорами протону, такими як карбамід та етиленгліколь. Отримані розчинники отримали назви Reline та Ethaline відповідно. Також цими авторами була показана можливість отримання евтектик при змішування холін хлориду з хлоридними солями різноманітних металів. Характерною особливістю і вагомою перевагою отриманих

сумішей стали надзвичайно низькі температури їх кристалізації, що не перевищували 10°С. Таким чином, за умови кімнатної температури синтезовані іонні рідини зберігали рідкий стан.

DES можуть бути описані загальною формулою:

 $Cat^{+}X^{-}zY$,

де Cat⁺ являє собою, катіон амонію, фосфонію, про–п–сульфонію, а Х[−] являє собою основу Льюїса, як правило, галогенід–аніон. Комплексні аніонні солі утворюються між Х[−] та кислотою Льюїса або Бренстеда Y (z відноситься до числа молекул Y, які взаємодіють з аніоном).

DES класифікуються в залежності від природи комплексоутворюючою агента (див. Таблицю 1.1). DES, які утворені з MCl_x і четвертинних амонієвих солей I типу, можна вважати аналогічним типом добре вивчених систем солі галогеніду алюмінію. До евтектичних сумішей I типу належать добре вивчені розплави солі хлориду алюмінію/імідазолінію і різних галогенідів металів, включаючи FeCl₂ [10], і ті, які представлені у дослідженнях Шеффлера і Томсона: AgCl, YCl₃ i SnCl₄ [11].

Таблиця 1.1. Загальна формула DES різних типів

DES type	General formula	Terms
Ι	$Cat^+X^-zMCl_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Π	$Cat^{+}X^{-}zMCl_{x}\cdot yH_{2}O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	Cat ⁺ X ⁻ zRA	A = CONH ₂ , COOH, OH
IV	$MCl_{x} + RA = MCl_{x-1}^{+} \cdot RA + MCl_{x+1}^{-}$	$M = Al, Zn, Cr; A = CONH_2, OH$

Перелік негідратованих галогенідів металів які можна використовувати для утворенням DES I типу що мають прийнятно низьку температуру плавлення обмежений. Однак кількість можливих DES може бути збільшена якщо використовувати гідратовані галогеніди металів і основу Льюіса або Бренстеда (тип II DES). DES II типу були розроблені з ідеєю використання інших металів у глибоко евтектичних розчинниках. Було виявлено, що гідрати галогенідів металів мають нижчі температури плавлення, ніж відповідні безводні солі. Очевидно, що гідратаційна вода зменшує температуру плавлення солей металів, оскільки вода зменшує енергію кристалічної решітки. Чим нижча точка плавлення чистої солі металу тим менше буде температура замерзання ΔT_{nn} евтектичної суміші.

Евтектичні суміші III типу, які утворені з Cat⁺ і донорів водневого зв'язку, представляють інтерес із-за їх здатності до розчинення широкого ряду перехідних металів, включаючи хлориди [12] і оксиди.[12,13]. Ці рідини прості в приготуванні і відносно вологостійкі, також багато з них підлягають біологічному розкладу і являються відносно недорогими. Наявність широкого ряду доступних донорів водневого зв'язку означає, що цей тип (III) DES має перспективу у практичному застосуванні.

Більшість DES, які є рідкими за кімнатної температури, утворюються при змішуванні сполук, що містять великі органічні катіони та неорганічні аніони невеликого розміру. Зазвичай використовують амонієві, фосфонієві і сульфонієві солі. Неорганічні катіони зазвичай не утворюють евтектичних сумішей із–за їх високої густини розподілу заряду у кристалічній решітці. Проте, дослідження показали, що суміші галогенідів металів з карбамідом можуть утворювати евтектичні суміші, у яких температура плавлення <150 °C [14,15]. Ебботт та ін. грунтувалися на цих роботах і показали, що ряд солей перехідних металів можуть утворювати евтектичні розчини з твердими основами Льюїса і бути рідкими при кімнатній температурі. Вони отримали визначення IV типу DES.

Евтектичні суміші III типу залежать від утворення водневих зв'язків між галогенідним аніоном солі і донором водневого зв'язку. Евтектична точка найчастіше досягається при молярному співвідношенні 1:1 солі і донора водневого зв'язку [3]. У тому ж дослідженні [3] показано, що зниження температури замерзання залежить від масової частки донора водневого зв'язку в суміші.

розчинників

DES є в'язкішими і менш електропровідними, ніж інші іонні рідини і молекулярні розчинники. Вважається, що це пов'язано з великими розмірами іонів і відносно вільним об'ємом в іонній середі. В'язкість іонних рідин набагато вища, ніж у більшості поширених молекулярних розчинників, зміна в'язкості з температурою, як встановлено, змінюється за законом Арреніуса з великими значеннями енергії активації в'язкої течії. Було емпірично доведено, що в'язкість корелює до розмірів іонів і середнього радіусу вакансій у рідині [16]. Недивно, що є залежність між в'язкістю і температурою, було показано, що електропровідність глибоко евтектичних розчинників залежить від температури [17].

Як правило, спостерігається хороша лінійна кореляція між молярною провідністю (Λ) іонної рідини і плинністю (зворотна величина в'язкості η) [18]. Така ж кореляція спостерігається і в DES. Раніше це помилково було приписано до правильності виконання правила Вальдена, $\Lambda \eta$ = constant. Це правило справедливо до електролітів при нескінченному розведенні у деяких розчинниках. Для того щоб описати процес переносу заряду була створена модель з використанням діркової теорії електропровідності. Ебботт показав, що перенос заряду обмежується кількістю порожнин, які знаходяться в нескінченному розведенні. Використовуючи цю модель, можна показати, що справедливо рівняння Нернста–Ейнштейна.

Електрохімічну поведінку шести різних DES на основі хлориду холіну з 1,2этандиолом, 1,2-пропандиолом, 1,3-пропандиолом, сечовиною та тіосечовиною або хлоридом ацетилхоліну з сечовиною вивчені на ртутному електроді. Поляризаційні криві (рисунок 1.3) не показували ніяких піків, які можна було б віднести до процесів переносу заряду в дуже великому проміжку потенціалів. У DES на основі піків Β, сечовини спостерігалася пара гострих близько 0 аналогічно спостережуваної для водного розчину тіосечовини на ртуті. Після подальшого дослідження автори пояснили це утворенням плівки на поверхні ртутної краплі.

Негативна межа поляризації зміщується в залежності від донора водневого зв'язку зі збільшенням межі в наступному порядку: 1,3–пропандиол < сечовина < етиленгліколь < 1,2–пропандиол. Підвищення температури глибоко евтектичного розчинника збільшувало спостережуваний струм і зменшувало електрохімічне вікно. У той час як електрохімічні вікна цих рідин не такі великі, як у деяких звичайних іонних рідин, вони ширше, ніж можна було б очікувати від протонного розчинника. Незважаючи на те, що концентрація протонів в цих рідинах може бути досить високою, відновлення водню не спостерігається, що узгоджується з ідеєю про те, що водень сильно пов'язаний з іонами хлориду [19].



Рисунок 1.3 Поляризаційні криві, зняті у деяких DES

1.1.4 Особливості масоперенесення у новітніх розчинниках. Діркова теорія

Використання евтектичних сумішей у деяких випадках обмежувалося їх підвищеною в'язкістю і, отже, низької провідністю порівняно з водними електролітами. Було проведено мало досліджень, щоб зрозуміти властивості як звичайних іонних рідин, так і глибоко евтектичних розчинників. Проте були розроблені численні моделі для розрахунку руху іонів у високотемпературних іонних рідинах (розплавлених солях), виходячи з того, що обсяг рідини та вільний об'єм рідини збільшуються при плавленні. Рух іонів в DES було описано з використанням діркової теорії електропровідності [20–23]. Діркова теорія передбачає, що при плавленні виникає більше міжмолекулярного простору через термічно генеруємі флуктуації локальної щільності. Отвори мають випадковий розмір і місце розташування. Радіус середньої величини вакансії (r) пов'язаний з поверхневим натягом рідини у:

$$4\pi(r^2) = 3.5 kT/\gamma$$
, (1)

де k – константа Больцмана, Т – абсолютна температура.

Середній розмір вакансій в розплавлених солях має такі ж розміри, що і відповідний іон, тому відносно невеликий іон може переміщатися по вакансіям, і, відповідно, в'язкість рідини знижується. Однак відносний розмір вакансій буде менше в системах з більш низькою температурою, у поєднанні з великим розміром іонів. Це ускладнює переміщення іонів і пояснює, чому в'язкість може досягати 10¹– 10³ Па.

1.1.5 Перспективи використання глибоко евтектичних розчинів для отримання гальванічних осадів металів, сплавів та композитів

Традиційними електролітами гальванічних виробництв є водні електроліти, що являють собою розчини солей металів з різноманітними добавками. Зауважимо що такі електроліти характеризуються високими значеннями електропровідності. Проте разом з багатьма перевагами є і суттєві недоліки у використанні водних розчинів. Так наприклад, для багатьох процесів електровідновлення металів спостерігається зниження виходу за струмом у наслідок конкуруючого процесу електровідновлення H⁺ іонів. Також слід відзначити і токсичність багатьох електролітів та складність їх утилізації пов'язану з труднощами очистки стічних вод. Основними перевагами використання DES перед водними електролітами є висока розчинність солей металів при відсутності води і висока електропровідність порівняно з неводними розчинниками [17, 19–30]. Електрохімічні вікна DES ширше ніж у водних розчинах, але менше, ніж у ряду іонних рідин з дискретними аніонами, такими як BF_4^- або [(CF_3SO_2)₂N]⁻.

Раніше [31-32] була показана можливість осадження нікелевих гальванічних покриттів з DES на основі евтектичних сумішей хлориду холіну з етиленгліколем або карбамідом. Обговорено вплив умов електролізу, добавок на морфологію, структуру та деякі експлуатаційні властивості покриттів, здійснено вольтамперометричне дослідження кінетики електрохімічних процесів у зазначених системах. Однак наразі залишається не з'ясованим широке коло питань, пов'язаних з необхідністю встановлення різноманітних фізико-хімічних властивостей електрохімічних систем на основі DES при електроосадженні нікелю (густина, в'язкість, електропровідність, ширина «електрохімічного» вікна тощо).

B лесятиліття іонні рідини останні використовувалися В якості альтернативних розчинників для електроосадження композитів з-за їх відмінних властивостей. Зокрема, іонні рідини зазвичай мають більш високі показники в'язкості та іонну силу, ніж водні розчини, що особливо важливо для процесу співосадження композитів [33]. Висока в'язкість іонних рідин може значно уповільнити седиментацію колоїдних частинок і поліпшення стабільності частинок у колоїдних електролітах. Висока іонна сила іонних рідин може також послабити взаємодію твердих частинок і запобігти агломерації частинок в електроліті. Однак на сьогоднішній день, як і раніше, важко домогтися великомасштабного застосування іонних рідин, головним чином із-за високої чутливості до вологи, дорогого, складного процесу підготовки і очищення. Більш того, деякі іонні рідини є токсичними і неекологічними. DES не тільки володіють перевагами, властивими іонним рідинам, але також є більш стійкими до вологи й повітря, дешевими, «зеленими» і їх приготування значно легше ніж іонних рідин. Тому DES є перспективними розчинниками для електроосадження композитних покриттів. Ебботт та інші [34] досліджували можливість електроосадження композитних покриттів в двох різних DES (ChCl:2EG і ChCl:2urea) в 2007 році. Досліджено поведінку осадження композитних покриттів з мідною матрицею [35] і срібною матрицею [36] осаджені із DES з мікро – і нанорозмірними частками (Al₂O₃ і SiC). Результати показали, що частинки Al₂O₃ і SiC різних розмірів можуть бути дисперговані у DES без будь–яких добавок і перемішування. Максимальний вміст частинок, що інкорпоруються в композитне гальваничне покриття, може досягати 27,3 (мас.)%. Martis та ін. [37] виявили, що багатошарові вуглецеві нанотрубки можуть знаходитись в електроліті у диспергованомустані без помітних ознак агрегації і седиментації у глибоко евтектичному розчиннику ChCl:2urea більше 30 днів і співосаджуватись з нікелем, який виступає у якості матриці.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Методики проведення експериментів

2.1.1 Методика синтезу низькотемпературної евтектичної суміші Ethaline та нікелювання на його основі

Ethaline отримували шляхом змішування хлориду холіну та етиленгліколю у молярному співвідношенні 1 до 2-. Суміш термостатували при 70 °C і перемішували за допомогою магнітної мішалки до утворення однорідної безбарвної рідини, після чого витримували при тій самій температурі ще протягом однієї години.

Електроліт нікелювання готували на основі отриманого низькотемпературного розчинника Ethaline. До отриманої евтектичної суміші додавали сіль NiCl₂·6H₂O і перемішували при 70 °C до утворення зеленої гомогенної рідини.

В електролітах, які використовували для подальших дослідів, концентрація гідратованої солі нікелю становила 1 моль/л. Електроліти являли собою систему наступного складу: NiCl₂·xH₂O + Ethaline + TiO₂, де x = 6, 9, 12 та 15 відповідно для кожної досліджуваної системи.

Нанопорошок TiO₂ (Degussa P 25, Evonik) із середнім розміром частинок 25÷30 нм використовувався без попередньої обробки. Для отримання колоїдного електроліту для електроосадження композитів зважена частина нанопорошку TiO₂ вводилася безпосередньо у гальванічну ванну. Після цього електроліт перемішували протягом 1 години та обробляли ультразвуковим диспергатором UZDN–A протягом ще 1 години (22,4 кГц, 340 Вт/дм⁻³) для досягнення рівномірного розподілу колоїдних частинок у ванні для нанесення покриттів.

2.1.2 Визначення фізико-хімічних параметрів електролітів

Густину вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл. Для кожного заміру використовували свою порцію електроліту. Густину електролітів визначали при температурах 25, 30, 40, 50, 60, 70 та 80 °C.

В'язкість визначали за допомогою термостатованого віскозиметра ВПЖ-З (з діаметром капіляра 0,92 мм) при температурах 25, 30, 40, 50, 60, 70 та 80 °C.

Електропровідність визначали у спеціальній кондуктометричній комірці за допомогою потенциостату Potencoistat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry).

2.1.3 Методика отримання гальванічних осадів нікелю та композитів з електролітів нікелювання на основі низькотемпературних евтектичних розчинників

Електроосадження композитних покриттів Ni/TiO₂ проводили в умовах постійного перемішування. У якості катоду використовували золоту пластинку з відомою площею поверхні. Перед кожним дослідом поверхню пластинки протирали фільтрувальним папером, обробляли оксидом магнію, протравлювали протягом кількох хвилин розчином HCl (1:1 (об)), після чого ретельно промивали дистильованою водою. Анодом слугувала нікелева пластина. Тривалість електролізу підбирали таким чином, щоб товщина покриття становила 10 або 20

мкм в залежності від подальшого використання зразків. Слід зазначити, що швидкість осадження та склад отриманого композиту майже не залежав від тривалості електролізу. У таблиці 2.1 приведені умови дослідів.

Параметр	Значення чи інтервал варіювання
Концентрація NiCl ₂ (моль/л)	1
Концентрація ТіО ₂ (г/л)	1-15
Концентрація H ₂ O (моль/л)	6-15
Густина струму (мА/см ²)	1-15
Температура (°С)	40 чи 70
Швидкість перемішування (об/хв)	0-800

Таблиця 2.1 Умови проведення дослідів

2.1.4 Аналіз складу композитних покриттів Ni/TiO₂

Електрод, на якому проводили електроосадження композитних покриттів, зважувався до та після досліду, щоб по різниці мас отримати значення маси гальванічного осаду. У якості основи для нанесення композитного покриття використовували золотий електрод. Перед попереднім зважуванням золотий електрод промивали, протирали фільтрувальним папером та висушували. Після зважування електрод з покриттям занурювали у розчин, що містив азотну та сірчану кислоти (1:1 об'ємн.) до повного розчинення гальваноосаду. До отриманого розчину додавали аміачний буфер до значення pH \approx 9÷10, потім додавали мурексид у якості індикатору та титрували 0,1 н розчином Трилону Б до появи фіолетового забарвлення. Кількість нікелю у покритті визначали за об'ємом титранту, після чого як різницю розраховували відсотковий вміст діоксиду титану в гальванічному осаді.

2.1.5 Визначення мікротвердості, корозійної стійкості, аналіз морфології Ni/TiO₂ композитів. Оцінка фотокаталітичних властивостей композитних покриттів

Морфологію отриманих композитних покриттів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (Zeiss EVO 40XVP) у режимі фіксування вторинних електронів. Склад покриттів також визначали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу (спектрометр SPRUT).

Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН–3.0 у монохроматизованому Со–К_α випромінюванні. Розмір кристалів розраховували згідно з рівнянням Шеррера:

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{K} \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \cdot \frac{180}{\pi} (4$$

^{β · cos (θ) π}, (4)
де D – середній розмір кристалітів, λ – довжина хвилі рентгенівського
випромінювання (1,78901 Å), К – константа (зазвичай приймається як 0,94), β –
відкоректована ширина піку на середині його інтенсивності, виражена в градусах, θ
– кут розсіювання.

Мікротвердість за Віккерсом (HV) визначали на пристрої ПМТ-3 з використанням навантаження 100 г. Товщина підготовлених композитних осадів складала 20 мкм.

Вивчення корозійної поведінки отриманих осадів проводили методом спектроскопії електродного імпедансу (СЕІ) у водному розчині NaCl (3%) при температурі 25 °C. У цій серії дослідів у якості основи для композитного покриття використовували низьковуглецеву сталь.

Фотокаталітичні властивості композиційних покриттів Ni/TiO₂ визначали у спеціально сконструйованій комірці. У якості основи для електроосадження композитного покриття використовували низьковуглецеву сталь. Товщина підготовлених композитних осадів складала 20 мкм. У якості тестового органічного барвника було використано метиленовий синій. Його фотохімічний розклад оцінювали у водному розчині, який обробляли ультрафіолетовим випромінюванням у спектральному діапазоні 180÷275 нм. Кінетику деколоризації вивчали за даними експерименту тривалістю 105 хвилин при температурі 25 °C. Вміст барвника метиленового синього у розчині визначали за допомогою фотоколориметра на світлофільтрі с довжиною хвилі 670 нм.

2.2 Обговорення результатів



2.2.1 Фізичні властивості електролітів на основі глибоко евтектичних розчинників

Рисунок 2.4 – Залежність густини електролітів від температури

На рисунку 2.4 видно що зі збільшенням вмісту води густина електролітів очікувано зменшується оскільки густина води менша за густину інших компонентів. Температурна залежність густини добре описується лінійними залежностями:



Рисунок 2.5 – Залежність динамічної в'язкості електролітів від температури (а), Залежності динамічної в'язкості в ареніусовських координ (б)

Температурні залежності добре випрямляються в ареніусовських координатах. Відповідне рівняння має вигляд:

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{E_{\eta}}{RT_{,}(6)}$$

Де η – динамічна в'язкість, η₀ – константа, Е_η – енергія активації в'язкої течії.

Концентрація води (моль/л)	Енергія активації (кДж)
6	29,5
9	31,6
12	32,0
15	23,5

Табл. 2.3 Енергії активації в'язкої течії електролітів

Енергії активації в'язкої течії, значення яких зазначено на таблиці 2.3 мають дещо неочікувані значення, оскільки, зі зростанням вмісту води, що має найменшу в'язкість серед усіх компонентів, енергія активації повинна зменшуватись, а мі бачимо що дані мають перехід через екстремум. Причина даного явище буде досліджена у наступних дослідах.



Рисунок 2.7 – В'язкість колоїдного електроліту на основі Ethaline в залежності від концентрації частинок TiO₂

Рис. 2.7 ілюструє вплив концентрації частинок нанопопрошку Degussa P25 на в'язкість отримуваної колоїдної системи. Як видно, ця залежність має немонотонний характер. При відносно невеликій концентрації ТіО₂ у системі (приблизно 1 г/л) в'язкість дещо знижується у порівнянні з «чистим» електролітом. При подальшому зростанні концентрації частинок діоксину титану спостерігається помітне збільшення в'язкості.

Зростання в'язкості вільно дисперсної системи при підвищенні концентрації частинок дисперсної фази є тривіальним явищем і у першому приближенні описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1+2,5\varphi), (7)$$

де η – динамічна в'язкість колоїдної системи, η₀ – в'язкість «чистого» дисперсного середовища, φ – об'ємна частка дисперсної фази.

У той же час, зниження динамічної в'язкості за невеликих концентрацій дисперсної фази є неочікуваним і не може бути пояснене рівнянням Ейншейна. Слід зазначити, що Ебботт зі співавторами [35] раніше спостерігали схоже явище. Ці автори знайшли, що в'язкість електроліту міднення на основі Ethaline знижується при додаванні певної, відносно невеликої кількості частинок силіцій карбіду. Було зроблено припущення, що у цьому випадку часточки дисперсної фази відіграють роль локальних мікромішалок, які при своєму русі інтенсивно перемішують рідину і, тим самим, знижують в'язкість. Ми вважаємо, що таке пояснення може бути застосоване для інтерпретації експериментальних даних стосовно в'язкості і у випадку системи що ми досліджуємо.



Рисунок 2.8 – Температурна залежність електропровідності (а), Залежності електропровідності в ареніусовських координатах (б)

На рисунку 2.8 бачимо що зі зростанням температури та зі збільшенням концентрації води електропровідність електролітів зростає. Використовуючи діркову теорію електропровідності іонних рідин це можна пояснити тим, що зі зростанням температури та пониження в'язкості, за рахунок добавлення води, збільшуються вірогідність виникнення вакансії достатнього розміру для перенесення зарядженої частинки.

Температурні залежності добре випрямляються в ареніусовських координатах. Відповідне рівняння має вигляд:

$$\ln(\chi) = \ln(\chi_0) - \frac{E_{\chi}}{RT_{,(8)}}$$

Де χ – електропровідність, χ_0 – константа, E_{χ} – енергія активації

електропровідності.

Концентрація води (моль/л)	Енергія активації (кДж)
6	28,9
9	26,2
12	23,2
15	22,5

Табл. 2.4 Енергії активації електропровідності

Табл. 2.4 Енергії активації електропровідності

2.2.2 Вплив різних факторів на склад композитних покриттів



Рисунок 2.10 Вплив швидкості перемішування на частку TiO₂ у композитних покриттях, осаджених при густині струму 10 мА/см² і концентрації діоксиду титану в електроліті 1 г/л

Як видно з рисунку 2.10 доля діоксиду титану у покритті збільшується зі збільшенням швидкості оберту мішалки до певного значення після якого починає зменшуватись. Таку поведінку можна пояснити згідно за теорією яку пропонували Маурін та Лаванант [38]. Вони визначили що при постійній силі струму може виникати два види конвективного режиму стосовно суспензійних електролітів. При відносно малих швидкостях перемішування зростання інтенсивності перемішування приводить до збільшення кількості частинок які доносяться до границі поділу фаз та інкорпоруємих у покриття. Однак при відносно високих швидкостях перемішування збільшення швидкості потоку призводить до виштовхування слабо закріплених частинок на поверхні електроду та зменшення кількості інкорпоруємих частинок. Це поясняє екстремальну залежність частки діоксиду титану у покритті. Максимальній вміст частинок спостерігається при досягненні 500 обертів за хвилину, після чого вміст TiO₂ у покритті починає зменшуватись. Саме це значення обертів мішалки ми використовували у подальших дослідах для забезпечення максимально високого вмісту TiO₂ в осаді.



Рисунок 2.11 Вплив концентрації діоксиду титану в електроліті на частку TiO₂ у композитних покриттях, осаджених при швидкості обертів 500 об/хв та при густині струму 10 мА/см².

Як показано на рисунку 2.11 зі збільшенням концентрації ТіО₂ в електроліті приводить до поступового збільшення вмісту частинок у покритті.

Згідно до моделі електроосадження, яку пропонував Гуглієльмі [39] долучення частинок в матрицю проходить в дві послідовні стадії адсорбції. Перша стадія називається «слабка адсорбця», на цій стадії частинки оборотно адсорбується на поверхні електроду та забезпечують високу ступінь заповнення поверхні. Друга стадія називається «сильна адсорбція». Відновлення іонів металу та адсорбція іх на частинках створює умови для необоротної адсорбції. Після чого частинки поглинаються зростаючою матрицею. Цьому явищу пропонуємо наступне пояснення. Кожна частинка в суспензійному електроліті вкрита тонкою його оболонкою, який повинен зруйнуватися у процесі інкорпорування у покриття. Також на частинках можуть бути адсорбційні шари які теж потрібно повністю чи частково зруйнувати. Також електроліти на основі DES мають вищу густину та в'язкість ніж «звичайні» електроліти. Тому очевидно що енергія та час який треба витратити на руйнування плівки на частинках та матриці значно більше, що зменшує максимально можливий вміст TiO₂ у покриттях.



Рисунок 2.12 Вплив густини струму на частку TiO₂ у композитних покриттях, осаджених при швидкості обертів 500 об/хв та концентрації діоксиду титану в електроліті 1 г/л.

На рисунку 2.12 видно що склад композитних покриттів залежить від густини струму отриманих з DES. При збільшенні густини струму від 1 до 10 мА/см² спостерігаємо поступове збільшення вмісту TiO₂ в покриттях. При збільшенні густини струму до 15 мА/см² вміст частинок дещо понижується.

Ряд дослідників спостерігали і більш складні залежності вмісту частинок в покритті і мати чіткі екстремальні залежності. Було запропоновано припущеня [40] що при низьких густинах струму відносно низька швидкість росту матриці дозволяє частинкам достатньо міцно закріпитися на поверхні достатньо довго щоб вони адсорбувались и інкорпорувались. При подальшому збільшенні швидкості росту металевої матриці рост матриці перешкоджає частинкам адсорбуватись що призводить до зниження вмісту ТіО₂ у покритті.

Найбільший вміст ТіО₂ у покритті був зафіксований при густині струму 10 мА/см² і саме при цій густині струму проводились подальші дослідження.



Рисунок 2.12 Вплив додаткової води в електроліті частку TiO₂ у композитних покриттях, осаджених при швидкості обертів 500 об/хв, концентрації діоксиду титану в електроліті 1 г/л та густині струму 10 мА/см²

Як можна побачити на рисунку 2.13 зростання кількості додаткової води в електроліті приводить до збільшення масової долі інкорпорованих частинок у покритті.

У цьому випадку, коли збільшення вмісту додаткової речовини понижує густину та в'язкість електроліту, частинки та металева матриця, що вкриті тонкою оболонкою електроліту, легше її втрачають ніж без додаткової води. Тому енергія та час який треба витратити на руйнування плівки на частинках та матриці зменшується, що збільшує максимально можливий вміст ТіО₂ у покриттях.

2.2.3 Дослідження поверхні покриттів методом СЕМ

Вплив введення частинок TiO₂ в металеву матрицю на поверхню композитних покриттів отриманих з глибокоевтектичних розчинників (Додаток А). На СЕМ зображеннях поверхні осадів з «чистого» нікелю видно відносно однорідну структуру поверхні зі сфероїдальною структурою. Розмір сфероїдів має значення близько 0,5 – 2 мкм. На поверхні немає тріщин, але помітні незначні дефекти у якості невеликих виступів. Енергорозсіювальний рентгенівський аналіз показав що поверхня «чистого» поверхню складається з нікелю. Також були зафіксовані сліди

присутності O, C, Cl. Їх наявність можливо пояснити утриманням зростаючим покриттям молекул електроліту.

При введенні невеликої кількості нанопорошку TiO_2 у електроліт на поверхні отриманих гальванічних покриттів виникає велика кількість сфероїдів з розмірами 2 - 10 мкм. На отриманих спектрах EDX для отриманих композитних покриттів на поверхні була зафіксована наявність Ni, Ti, O, Cl, C.

При досягненні концентрації ТіО₂ в електроліті структура поверхні становиться біль рівномірною, при подальшому збільшенні значення концентрації призводить до виникненню крупних сфероїдів та розвиненні поверхні.

Ці дані дозволяють показати що введення наночастинок TiO_2 в електроліт на основі DES та потрапляння на нікелеву матрицю відображається на процесі зародження та росту кристалітів. Вплив частинок TiO_2 подібний до дії ПАР на покриття. Відомо що введення ПАР у гальванічну ванну приводить до адсорбції на поверхні введених ПАР та вирівнюванню поверхні за рахунок того, що утворюються зародки меншого розміру та їх кількість значно більша. При збільшенні концентрації частинок TiO_2 в позитивний ефект вирівнювання посилюється та достигає максимуму при концентрації TiO_2 10 г/л. Подальше збільшення концентрації частинок (до TiO_2 15 г/л) може приводити до агломерації та інкорпорації більш великих частинок що навпаки розвиває поверхню.

2.2.4 Рентгеноструктурні дослідження композитних покриттів отриманих з глибоко евтектичних розчинників

На (Додаток Б) представлені типові дифрактограми Ni–TiO₂ композитного покриття. Були зафіксовані сигнали відповідні гранецентрованим кубічній решітці нікелю та TiO₂ (анатаз). Оскільки кількість TiO₂ у покритті відносно мала, піки, які відносяться до нього, можна побачити тільки на зразках отриманих з електроліту у якому вміст дисперсної фази був 15 г/л.

Таблиця 2.5 Розраховані значення розмірів кристалітів у покритті, яке було осаджене з електроліту на основу DES при швидкості обертів 500 об/хв, густині струму 10 мА/см² та різній концентрації ТіО₂ в електроліті

Концентрація ТіО2 у електроліті (г/л)	D (нм)
0	12,6
1	13,4
2	13,3
5	11,8
10	9.9
15	13.9

Великі значення ширини дифракційних піків свідчать про те що покриття має нанокристалічну структуру металевої матриці. Середній розмір кристалітів був визначений за рівнянням Шеррера для площини (111) відповідній дифракційному піку з найсильнішій інтенсивністю. Розраховані значення представлені у таблиці 2.5. Величини розмірів кристалітів знаходяться у проміжку 9 – 14 нм, але чіткої залежності не спостерігається. Однак помітно що при концентрації ТіО₂ 10 г/л розмір кристалітів найменший серед досліджуваних осадів, де спостерігається найбільш рівномірна морфологія поверхні. Таким чином є деяка кореляція між розмірами кристалітів отриманих за рівнянням Шеррера та зображеннями отриманими за допомогою СЕМ.

2.2.5 Мікротвердість композитів покриттів отриманих з глибоко евтектичних



розчинників

Рисунок 2.16 Мікротвердість покриттів в залежності від концентрації TiO_2 в електроліті. Покриття отримані при швидкості обертів 500 об/хв, та густині струму 10 мА/см²

Зростання твердості композитних покриттів пов'язують зазвичай з двома механізмами. Перший механізм – механізм Хелла–Пртеча. Згідно рівнянню Хелла– Пртеча мікротвердість наноконструктурованого матеріалу зростає при зменшенні розмірів кристалітів. Як бачимо на табл. 2.5 при зростанні концентрації TiO₂ в електроліті не віл бувається суттєвого зменшення розмірів кристалітів. Тому більше допускаємо що мікротвердість композитів Ni-TiO₂, осаджених с електролітів на основі DES зростає за другим механізмом – механізмом Орована. Зростання мікротвердості зумовлено ТИМ матеріалі інкорпоровані частинки ЩО y перешкоджають перемущіванню дислокацій в металевій матриці [41-42]. Як було показано у роботі, зростання кількості частинок ТіО2 в електроліті приводить до збільшення їх кількості у готових композитних покриттях що приводить до зростання мікротвердості.

Однак при 15 г/л TiO₂ мікротвердість понижується, хоча при цьому кількість частинок у покритті збільшується. Ми пов'язуємо це з тим, що при цій концентрації поверхня покриття становиться більш зернистою, про що свідчать дані СЕМ: більше дефектна та менш однорідна поверхня призводить до пониження мікротвердості композитних покриттів.

2.2.6 Фотокаталітичні властивості композитних покриттів Ni–TiO₂ отриманих з глибоко евтектичних розчинників

У наш час багато уваги приділяють використанню гетерогенних каталізаторів TiO₂/UV для очистки стічних вод [43]. Тому важливим питанням є пошук зручних та ефективних носіїв каталітично активного TiO₂ при розробці удосконалених електродних процесів [44]. Одним із шляхів розробки носіїв TiO₂ являється гальваноосадження композитних покриттів. Фотокаталітичні властивості частинок TiO₂ у металевій матриці оцінювалися реакцією фотохімічного розкладення барвника метиленового синього у воді під дією ультрафіолетового вопромінювання.

Як можна побачити (Додаток В) отримані кінетичні прямі підкоряються кінетичним залежностям псевдопершого порядку. Кут нахилу прямих дозволяє отримати уявну константу швидкості процесу деколоризації.

Табл. 2.6 Розраховані значення уявної константи швидкості реакції розкладення метиленового синього під дією УФ–випромінювання.

Концентрація нанопорошку ТіО2 в електроліті (г/л)	$k \cdot 10^3 (x в^{-1})$
0	2,3
1	2,33
2	2,65
5	3,63
10	11,10
15	7,73

Збільшення концентрації TiO_2 в електроліті, а послідовно і у покритті приводить до посилення фото каталітичної активності у наслідок збільшення активної площини каталізатора. Після досягнення максимального значення для осадів отриманих у електролітах з концентрацією TiO_2 10г/л фото каталітична активність понижується, що вказує на укрупнення частинок TiO_2 яку потрапляють у покриття та часткової агломерації частинок TiO_2 в електроліті.

2.2.7 Дослідження корозійної поведінки композитних покриттів отриманих з низькотемпературного евтектичного розчинника методом CEI



Рисунок 2.18 Залежність між кількістю TiO₂ в електроліті та стаціонарним корозійний потенціалом (ОСР) Осадженого з DES покриття у розчині 3% NaCl. Покриття були осаджені при швидкості обертів мішалки 500 об/хв та густині струму 10 мA/см². ОСР підкладки становило –634 мB.

На рис. 2.18 Зображена залежність стаціонарного потенціалу гальванічних покриттів занурених у 3% NaCl, який використовували у якості модельного розчину агресивного середовища, від концентрації TiO_2 в електроліті для осадження покриттів. Значення ОСР майже не змінювались з часом після занурення у розчин (зміни не перевищували ±(25–30) мВ на протязі двох годин спостережень що свідчить про майже стаціонарний режим корозії.

Як видно, введення частинок TiO₂ у нікелеву матрицю та зростання їх концентрації приводить до зсуву корозійних потенціалів у позитивний бік що вказує на підвищення корозійної стійкості осадів. Але, коли концентрація TiO₂ в електроліті досягає 15 г/л значення ОСР дещо понижується.

Для того, щоб отримати більш детальну інформацію про вплив інкорпорації частинок TiO_2 у металеву матрицю на корозійну стійкість композитних покриттів був використаний метод спектроскопії електродного імпедансу. Вимірювання імпедансу були проведені при стаціонарному корозійному потенціалі. Отримані типові діаграми Найквіста для покриттів осаджених з електролітів на основі глибоко евтектичного розчинника приведені на рис. 2.19(а).

Усі отримані діаграми мають схожий вигляд: спектр імпедансу має форму деформованої окружності що свідчить про те, що електрохімічний процес

контролюється стадією переносу заряду та відбувається на нерівномірній поверхні. Така поведінка може бути описана елементом постійної фази (СРЕ) [45].



Рис. 2.19 Типові діаграми Найквіста Ni та Ni–TiO₂ композитних покриттів осаджених з електроліту на основі DES при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 мA/см² та різним вмістом TiO₂ в електроліті. Дослідження проводились при стаціонарному корозійному потенціалі у розчині 3% NaCl. Геометрична площа поверхні складала 2 см². Точки відображають експериментальні дані, лінії – результат апроксимації (а), Електрична еквівалентна схема, моделююча імпеданс поверхні твердий електрод/розчин

На рис. 2.19б зображена еквівалентна схема прийнята для інтерпретації та аналізу експериментальних даних. У схемі є: поляризаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct}), елемент постійної фази (СРЕ) та омічний опір розчину (R_s). Імпеданс елементу постійної фази можна виразити наступним рівнянням:

 $Z_{CPE} = \left[Q \cdot (j \cdot \omega)^n\right]^{-1}$, (9) де Q – константа; $j = (-1)^{1/2}$ – уявна одиниця; ω – кутова частота змінного струму; n – безрозмірний емпіричний показник степені, відповідний фазовому відхиленню та зв'язаний з неоднорідністю електродної поверхні.

Експериментальні дані отримані на рис. 2.14. відображені точками, а лінії – отримані шляхом апроксимації з використанням еквівалентної електричної схеми

рис. 2.15. Розраховані кінетичні дані відображені на табл. 2.7. Також приведені імпедансні характеристики корозії стальної підкладки без покриття.

Система	R _s (Ом)	R _{ct} (Ом)	$\begin{array}{c} Q \cdot 10^{3} \\ (Om^{-1} \cdot c^{n}/cm^{2}) \end{array}$	n
Ni	4,88	229,4	1,600	0,588
Ni–TiO ₂ 1 г/л TiO ₂ в електроліті	5,20	236,4	0,711	0,729
Ni–TiO ₂ 2 г/л TiO ₂ в електроліті	4,90	258,5	0,714	0,666
Ni–TiO ₂ 5 г/л TiO ₂ в електроліті	5,12	278,5	0,986	0,565
Ni–TiO ₂ 10 г/л TiO ₂ в електроліті	5,18	332,2	2,312	0,566
Ni–TiO ₂ 15 г/л TiO ₂ в електроліті	5,00	280,8	1,084	0,655
Стальна підкладка	4,68	128,9	3,456	0,674

Табл. 2.7 Розраховані значення параметрів електродного імпедансу корозії стальної підкладки, Ni та Ni–TiO₂ композитних покриттів.

Полярізаційний опір електрохімічної реакції (R_{ct}) можна розглядати як параметр, який однозначно характеризує корозійну стійкість покриття. Як випливає з отриманих даних, значення R_{ct} збільшується при збільшенні концентрації TiO₂ в електроліті, отже, і в композиційному гальванічному осаді що вказує на зростання Однак корозійної стійкості. монотонна залежність не виконується коли концентрація TiO₂ в електроліті досягає 15 г/л, при цій концентрації спостерігається пониження R_{ct}. Таким чином найбільш корозійностійкі гальванічні покриття отримуються при концентрації ТіО₂ в електроліті 10 г/л.

Показник n, характеризує ступінь неоднорідності електродної поверхні. Дані свідчать про те, що найбільш неоднорідне покриття отримується при найбільшому вмісту частинок TiO₂ в електроліті. При цьому у покритті фіксується максимальний вміст TiO₂.

Величину Q пов'язують з вільною для електродної реакції поверхнею. Зіставляючи значення Q для нікелю та композитного покриття, осаджених з розчинів DES, можливо прийти до висновку що максимальне значення Q отримуються у зразках для яких було отримане мінімальне значення n.

Отримані дані свідчать про те, що введення наночастинок у гальванічне покриття приводить до збільшення корозійної стійкості порівняно з чистим нікелем. Причиною цьому може бути не тільки утворення захисного фізичного бар'єру, який складається з «інертних» частинок TiO₂ та частково блокують поверхню, а й формуванням корозійних гальванічних мікроелементів у яких TiO₂ виступає катодом, а нікель – анодом [46].

Висновки

1. Введення додаткової води до суспензійних електролітів основаних на глибоко евтектичному електроліті та підвищення її концентрації приводить до зменшення в'язкості та густини. При цьому електропровідність електролітів зростає. Введення до електроліту наночасточок ТіO₂ викликає зростання в'язкості електролітів, але додавання їх малої кількості зменшує в'язкість.

 Показано, що в наслідок високої в'язкості і густині вони забезпечують дисперсну стабільність колоїдних електролітів порівняно зі «звичайними» водними електролітами. Що є одним із переваг цих систем.

3. Вміст наночасточок TiO_2 в катодному осаді залежить від густини струму, гідродинамічного режиму, кількості додаткової води та від їх концентрації в електроліті та може досягати 10,05 (мас.). Присутність у композиційному Ni–TiO₂ покритті нанопорошку TiO₂ приводить до збільшення мікротвердості, фото каталітичних властивостей, корозійної стійкості, але після досягнення пікового значення значення цих властивостей починають зменшуватись.

4. Введення частинок TiO₂ у покриття приводить до суттєвого покращенню функціональних властивостей покриттів. Мікротвердість та корозійна стійкість покращуються порівняно з чистим нікелевим покриттям. Введення частинок TiO₂ приводить до появи фотокаталітичної активності покриттів.

Список використаної літератури

 Wilkes J. S. Air and water stable 1–ethyl–3–methylimidazolium based ionic liquids / J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko // Chem. Commun. – 1992. – Vol. 35. – P. 964–965.

2. Wasserscheid P. Ionic Liquids in Synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton Eds. – Wiley–VCH: Weinheim, 2008.

Enders F. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry /
 F. Enders, El Abedin S. Z. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. Vol. 8. –
 P. 2101–2116.

 Bonhôte P. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient–Temperature Molten Salts / P. Bonhôte, A–P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel // Inorganic Chemistry. – 1996. – Vol. 5. – P. 1168–1178.

5. 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 // The Journal of Physical Chemistry. – 1999. – Vol. 20. – P. 4164–4170.

6. Enders F. Electrodeposition from Ionic Liquids / F. Enders, A. P. Abbott,
D. R. MacFarlane. – WILEY–VCH: Weinheim. – 2008. – P. 15

7. Пат. WO 2002026701 Germany, Ionische flüssigkeiten und ihre verwendung als lösungsmittel / Abbott A. P. – DE60124411 T2 ; заявл. 26 сен 2001 ; опубл. 11 окт 2007.

 Пат. WO 2002026381 International Patent, Ionic liquids and their use / Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R., Tambyrajah V. – WO2002026381 A3 ; заявл. 26 сен 2001 ; опубл. 27 июн 2002.

9. Пат. WO 2000056700 International Patent, Ionic liquids / Abbott A. P., Davies D. L. – WO2002026381 A3 ; заявл. 23 мар 2000; опубл. 28 сен 2000.

Melissa S. Sitze Ionic Liquids Based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman Scattering and ab Initio Calculations / S. S. Melissa, R. S. Eric, V. P. Eric, R. G. Freeman // Inorganic Chemistry. – 2001. – Vol. 10. – 2298–2304.

11. 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 Conference on Molten Salts; The Electrochemical Society. – Montreal, 1990. – P. 281.

12. Abbott A. P. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures /
A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah //
Chem. Commun. – 2001. – Vol. 37. – P. 70–71.

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

14. Gambino M. Enthalpie de fusion de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree / M. Gambinoa, P. Gauneb, M. Nabaviana, M. Gaune– Escardb, J. P. Brosa // Thermochimica Acta. – 1987. – Vol. 111. – P. 37–47.

15. Gambino M. Capacite calorifique de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree entre 30 et 140° C / M. Gambino, J. P. Bros // Thermochimica Acta. – 1988. – Vol. 127. – P. 223.

16. 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 // American Chemical Society. – 2004. – Vol. 29. – P. 9142–9147.

17. Bagh F. S. G. Electrical conductivity of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Measurements and artificial intelligence–based prediction / F. S. Ghareh Bagha, K. Shahbazb, F. S. Mjallic, I. M. AlNashefd, M. A. Hashima // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – Vol. 356. – P. 30–37.

18. Michel A. Ionic–liquid materials for the electrochemical challenges of the future / A. Michel, F. Enders, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati // Nature Materials. – 2009. – Vol. 8. – P. 621–629.

 Smith E. L. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications / E. L.
 Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 21. – P. 11060– 11082.

20. Abbott A. P. Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids / A. P. Abbott // ChemPhysChem. – 2004. – Vol. 5. – P. 1242–1246.

21. Abbott A. P. Model for the Conductivity of Ionic Liquids Based on an Infinite Dilution of Holes / A. P. Abbott // ChemPhysChem. – 2005. – Vol. 6. – P. 2502–2505.

22. Abbott A. P. Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory / A. P. Abbott, G. Capper, S. Gray // ChemPhysChem. – 2006. – Vol. 7. – P. 803–806.

23. 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. – 2007. – Vol. 18. – P. 4910–4913.

24. Kareem M. A. Phosphonium–Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties / M. A. Kareem, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. Al Nashef // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. – Vol. 11. – P. 4632–4637.

25. Shahbaz K. Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions / K. Shahbaza, F. S. Ghareh Baghb, F. S. Mjallic, I. M. AlNashefd, M. A. Hashimb // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – Vol. 354. – P. 304–311.

26. 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.

27. Costa R. Electrochemical double layer at the interfaces of Hg/choline chloride based solvents / R. Costa, M. Figueiredo, C. M. Pereira1, F. Silva1 // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 55. – P. 8916–8920.

28. Haerens K. The Use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A Green Alternative? / K. Haerens, E. Matthijs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – P. 3245–3252

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

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

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

32. Gu C. D. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline cloride–ethylene glycol / C. D. Gu, Y. H. You, Y. L. Yu, S. X. Qu, J. P. Tu // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. 4928–4933.

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

34. 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.

35. Abbott A. P. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride / A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch,

K. J. McKenziea, K. S. Ryder // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – P. 4269–4277.

36. Abbott A. P. The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents / A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. S. Rydera, D. Westonb // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14. – P. 2443–2449.

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

38. 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.

39. Guglielmi N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic
Baths / N. Guglielmi // Journal of The Electrochemical Society. – 1972. – Vol. 119. –
P. 1009–1012.

40. 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 // The International Journal of Surface Engineering and Coatings. -2014. - V. 92. - P. 83–98.

41. 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 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51. – P. 65–75.

42. Hou F. Effect of the dispersibility of ZrO₂ 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. – P. 3812–3817.

43. Ahmad R. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications /

R. Ahmad, Z. Ahmad, A. U. Khan, N. R. Mastoi, M. Aslam, J. Kima // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. 4143–4164.

44. Shan A.Y. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review / A. Y. Shan, T. I. Mohd, Ghazi, S. A. Rashid // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 389. – P. 1–9.

45. 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.

46. 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. – P. 7377–7383.

Додаток А

СЕМ зображення поверхні



СЕМ зображення поверхні (а) чистого нікелю та Ni–TiO₂ композитних покриттів, осаджених при різних значеннях вмісту діоксиду титану в електроліті (г/л): (б) 1, (в) 2, (г) 5, (д) 10 та (е) 15. Усі покриття були осаджені при швидкості оберту мішалки 500 об/хв, та густині струмі 10 мА/см²

Додаток Б

Рентгенодифрактограми покриттів



Рисунок 2.15а. Рентгенівська дифрактограма нікелевого покриття осадженого з електроліту на основі DES при швидкості обертів мішалки 500 об/хв та густині струму 10 мА/см²



Рисунок 2.15б.Рентгенівська дифрактограма композитного Ni–TiO₂ покриття осадженого з електроліту на основі DES при швидкості обертів мішалки 500 об/хв та густині струму 10 мА/см² при концентрації нанопорошку TiO₂ 1 г/л



Рисунок 2.15в Рентгенівська дифрактограма композитного Ni–TiO₂ покриття осадженого з електроліту на основі DES при швидкості обертів мішалки 500 об/хв та густині струму 10 мА/см² при концентрації нанопорошку TiO₂ 10 г/л

39

Додаток В

Кінетичні залежності розкладення барвника МС



Кінетичні залежності розкладення барвника MC у воді під дією УФ– випромінювання при наявності та відсутності ТіO₂ у покритті. Покриття отримані при швидкості перемішування 500 об/хв, густині струму 10 мA/см², та різному вмісті ТіO₂ в електроліті.