

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ Ni–TiO₂, ОСАЖДЕННЫЕ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ХОЛИНСОДЕРЖАЩЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© В. С. Проценко¹, Д. А. Богданов¹, А. А. Китык¹,
С. А. Корний^{1,2}, Ф. И. Данилов¹

¹ Украинский государственный химико-технологический университет,
49005, Украина, г. Днепр, пр. Гагарина, д. 8

² Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко НАН Украины,
79060, Украина, г. Львов, ул. Научная, д. 5
E-mail: Vprotsenko7@gmail.com

Поступила в Редакцию 24 июня 2019 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 5 августа 2020 г.

Исследован процесс электроосаждения композиционных покрытий никель–диоксид титана из электролита на основе холинсодержащей ионной жидкости. Показано, что для повышения содержания дисперсной фазы в композите в электролит целесообразно вводить добавку воды. Установлено возрастание микротвердости при включении частиц диоксида титана в никелевую матрицу. Выявлена электрокаталитическая активность полученных покрытий в реакциях выделения водорода и кислорода в щелочном водном растворе, что может быть использовано в процессах электролитического разложения воды.

Ключевые слова: электроосаждение композиционных покрытий; ионная жидкость; покрытие никель–диоксид титана; микротвердость; электролиз воды

DOI: 10.31857/S0044461820100060

Электрохимическое осаждение металлопокрытий является одним из наиболее распространенных и эффективных способов модификации поверхности различных изделий и узлов, позволяющих существенно улучшить комплекс таких функциональных свойств, как твердость, устойчивость к коррозии, износу и ряд других. Традиционные гальванотехнические технологии, как правило, основываются на использовании водных электролитов, достоинства которых очевидны. Однако в последнее время наметился устойчивый интерес к разработке неводных систем, в частности, на основе ионных жидкостей [1]. Так, например, весьма перспективным направлением развития гальванотехники является разработка электролитов для осаждения металлопокрытий на основе низкотемпературных эвтектических растворителей [2–4].

Низкотемпературные эвтектические растворители представляют собой жидкие смеси ряда компонентов, взятых в эвтектическом или близком к эвтектиче-

скому соотношению [5, 6]. Вследствие интенсивного межмолекулярного взаимодействия компонентов (как правило, в результате образования водородных связей) температура замерзания смеси существенно снижается в сравнении с индивидуальными составляющими, и происходит электролитическая диссоциация органических компонентов системы. Показано, что низкотемпературные эвтектические растворители как специфический тип ионных жидкостей могут быть успешно использованы для электроосаждения разнообразных металлопокрытий [5, 7].

Среди широкого спектра различных типов гальваноосадков, которые можно получать с использованием систем на основе низкотемпературных эвтектических растворителей, особое место занимают композиционные электролитические покрытия. Использование данного типа ионных жидкостей позволяет заметно повысить агрегативную стойкость коллоидных и суспензионных электролитов,

используемых для осаждения композиционных покрытий, а также целенаправленно воздействовать на кинетику электродных процессов и, следовательно, на комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств получаемых осадков. Композиционные покрытия Ni–TiO₂ являются перспективным типом гальваноосадков, электроосаждение которых из водных систем неоднократно описано в литературе [8, 9]. Ранее нами [10] была показана возможность осаждения композитов Ni–TiO₂ из электролита на основе низкотемпературных эвтектических растворителей и охарактеризованы некоторые свойства образующихся покрытий. Следует, однако, отметить, что серьезным недостатком описанных систем является довольно малое значение содержания дисперсной фазы TiO₂ в никелевой матрице (не более 2.35 мас%) [10].

Для того чтобы повысить содержание диоксида титана в электроосажденной Ni-матрице, целесообразным представляется добавление в электролит на основе низкотемпературных эвтектических растворителей определенного количества воды, что, как показано ранее [11, 12], благоприятно сказывается на процессе электроосаждения ряда металлов и сплавов.

Цель работы — установление основных закономерностей электроосаждения композиционных электролитических покрытий Ni–TiO₂ из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя, содержащего добавки воды. В качестве функциональных свойств гальванопокрытий, охарактеризованных в работе, выбраны микротвердость и электрокаталитическая активность в отношении реакций выделения водорода и кислорода при электролизе воды.

Экспериментальная часть

При приготовлении электролитов все использованные реактивы имели квалификацию х.ч. Низкотемпературный эвтектический растворитель синтезировали перемешиванием хлорида холина и этиленгликоля, взятых в эвтектическом соотношении, равном 1:2 (мол.) соответственно [13]. К полученному растворителю (примерно половинный объем от конечного) прибавляли расчетное количество твердого кристаллогидрата NiCl₂·6H₂O и смесь тщательно перемешивали на магнитной мешалке при 70°C до образования однородного раствора. Затем в электролит вводили необходимое количество воды, перемешивали и доводили объем до заданного значения введением низкотемпературного эвтектического растворителя. Содержание ионов Ni(II) во всех случаях составляло 1 моль·дм⁻³.

Источником дисперсной фазы TiO₂ в электролите служил порошок Degussa P 25 (Evonik), частицы которого имели средний диаметр 25–30 нм. Навеску порошка TiO₂ вводили непосредственно в приготовленный электролит никелирования. После этого электролит перемешивали механической мешалкой в течение 1 ч, затем проводили ультразвуковую обработку с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А в течение 1 ч (22.4 кГц, 340 Вт·дм⁻³). Такая обработка позволяла обеспечить равномерное распределение коллоидных частиц в электролите и разрушить агрегаты, образовавшиеся при слеживании и хранении порошка [10]. Вязкость электролита измеряли при помощи капиллярного вискозиметра ВПЖ-1.

Электроосаждение покрытий проводили на золотой пластинке (3.54 см²), закрепленной в пластиковой кассете. Перед каждым экспериментом поверхность Au-электрода обрабатывали водной кашицей оксида магния, несколько минут протравливали в водном растворе соляной кислоты (1:1 об.) и тщательно промывали дистиллированной водой.

Электрохимический синтез покрытий, физико-химические свойства которых изучались в дальнейших экспериментах, осуществляли путем электролиза в гальваностатическом режиме по двухэлектродной схеме в термостатированной стеклянной ячейке (40°C) с использованием никелевых анодов. Применяли стабилизированный источник питания Electronics. Электроосаждение проводили в условиях непрерывного перемешивания электролита магнитной мешалкой. Продолжительность электролиза подбирали таким образом, чтобы толщина полученного осадка составляла около 20 мкм. Все поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 5 мВ·с⁻¹.

Для изучения поляризационного катодного поведения систем при осаждении никелевых и композиционных покрытий использовали трехэлектродную стеклянную ячейку, термостатированную при 40°C. Рабочим электродом служил свежесаженный никель, вспомогательный электрод — никелевая пластина, электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный.

Особенности морфологии поверхности полученных покрытий изучали при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп Zeiss EVO 40XVP в комплекте с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии EDX, Oxford INCA Energy 350, которая использовалась для определения химического состава полученного покрытия).

Электрокаталитические характеристики полученных композиционных покрытий на золотой подложке оценивали в реакциях катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода в электролите, содержащем 1 М NaOH, при температуре 25°C. Для этого использовали трехэлектродную стеклянную ячейку с электродными пространствами, разделенными пористой стеклянной диафрагмой. Растворенный атмосферный кислород удаляли продуванием потока очищенного электролитического водорода. Вспомогательный электрод — платиновая проволока, электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный. Электродные потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Микротвердость осадков измеряли с помощью прибора ПМТ-3 (нагрузка 100 г), при этом покрытия толщиной 20 мкм осаждали на медные пластинки.

Обсуждение результатов

Комплекс функциональных свойств композиционных электролитических покрытий в значительной степени определяется содержанием в них дисперсной фазы, включенной в металлическую матрицу, поэтому в первую очередь следует рассмотреть влияние условий электролиза на концентрацию частиц TiO₂ в гальваноосадке.

Введение воды в электролит никелирования вызывает существенное возрастание концентрации дисперсной фазы в покрытии (табл. 1). Однако после достижения концентрации воды около 12 моль·дм⁻³ дальнейший рост ее содержания практически не приводит к повышению содержания дисперсной фазы в композиционных электролитических покрытиях. Для интерпретации полученной зависимости следует принять во внимание, что обязательной стадией вхождения дисперсной фазы TiO₂ в металлическую матрицу явля-

ется транспорт частиц к электродной поверхности, который для коллоидных частиц осуществляется главным образом по механизму конвективной диффузии [14–16]. Поэтому снижение вязкости электролита, сопровождающее введение воды в систему (табл. 1), приводит к ускорению конвективного переноса и тем самым объясняет наблюдаемый рост содержания TiO₂ в покрытии.

Ранее установлено, что для внедрения в металлическую матрицу коллоидная частица должна задержаться на поверхности электрода в течение некоторого времени [16]. По-видимому, при достаточно высоком содержании воды в системе (~12 моль·дм⁻³) время задержки частиц на поверхности катода снижается (тормозится их адсорбция) из-за конкурирующей адсорбции молекул воды на поверхности растущего гидрофильного никеля, что и ведет к прекращению дальнейшего роста содержания TiO₂ в композиционных электролитических покрытиях.

При повышении концентрации частиц TiO₂ в электролите их концентрация в осадке возрастает (рис. 1, а) и достигает некоторого предельного значения (порядка 10 мас%). Такая зависимость естественным образом вытекает из ленгмюровского типа изотермы адсорбции частиц дисперсной фазы на поверхности растущего металлического покрытия, который, как правило, реализуется при электроосаждении композиционных электролитических покрытий [14, 15, 17, 18].

Зависимость содержания частиц диоксида титана в покрытиях от скорости перемешивания электролита имеет экстремальный характер (рис. 1, б). В интервале сравнительно невысоких скоростей перемешивания (300–500 об·мин⁻¹) увеличение скорости перемешивания приводит к заметному возрастанию содержания TiO₂ в покрытии, что объясняется увеличением скорости конвективного переноса к электродной поверхности. Однако при дальнейшем повышении интенсивности перемешивания происходит снижение содержания диоксида титана в покрытии. Этот эффект может быть связан с тем, что при достаточно интенсивной скорости перемешивания радиальные потоки раствора уносят частицы дисперсной фазы с поверхности, тем самым не позволяя им задержаться на ней достаточно продолжительное время, необходимое для внедрения в формирующееся покрытие. Такое явление неоднократно наблюдалось при электроосаждении композиционных покрытий из электролитов различного состава [10, 14, 16, 19].

Наибольшее содержание TiO₂ достигается при плотности тока, равной 10 мА·см⁻²; при большей либо меньшей плотности тока количество диоксида титана, включающегося в осадок, снижается (табл. 2).

Таблица 1

Влияние концентрации воды в электролите на содержание дисперсной фазы в покрытии и вязкость электролита
Содержание TiO₂ в электролите 5 г·дм⁻³, температура 40°C, плотность тока 10 мА·см⁻²

Содержание воды в электролите, моль·дм ⁻³	Содержание частиц TiO ₂ в покрытии, мас%	Динамическая вязкость электролита, мПа·с
6	2.6	59.18
9	8.4	48.97
12	10.0	42.91
15	10.1	17.72

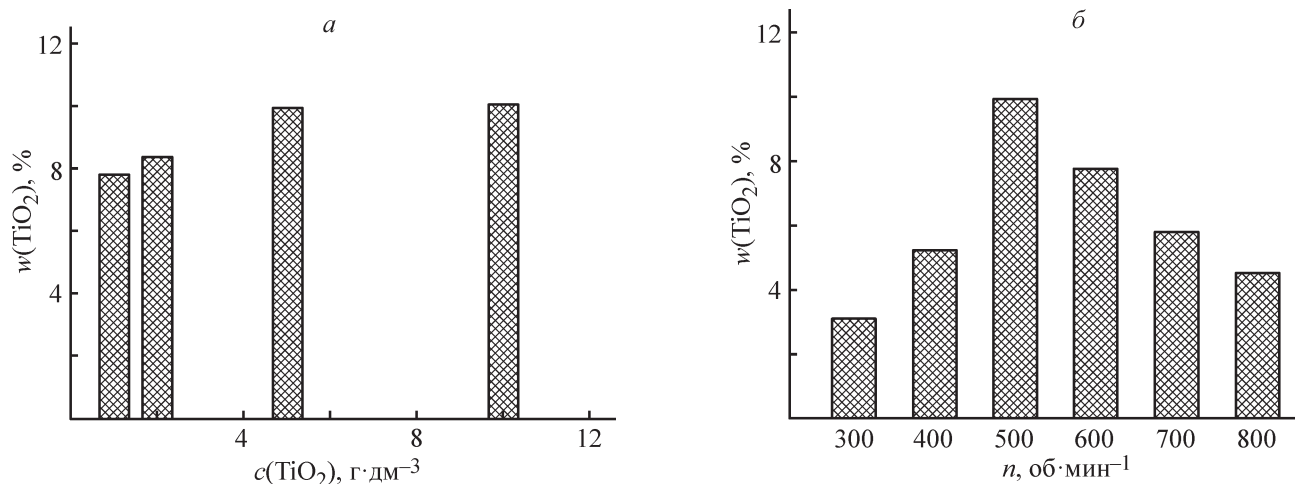


Рис. 1. Зависимость содержания частиц диоксида титана в покрытии от концентрации дисперсной фазы в электролите (а) и от скорости перемешивания электролита (б).

Плотность тока 10 мА·см⁻².

а — содержание воды в электролите 12 моль·дм⁻³, скорость перемешивания 500 об·мин⁻¹; б — концентрация дисперсной фазы в электролите 5 г·дм⁻³, содержание воды 12 моль·дм⁻³.

Следует отметить, что подобного рода экстремальные зависимости описаны в литературе для процессов электрохимического синтеза композиционных покрытий в условиях гальваностатического электролиза [14]. В работе [20] влияние плотности тока на состав композиционных электролитических покрытий интерпретировано с позиции изменения соотношения скорости включения электрохимически инертных частиц дисперсной фазы в осадок и скорости электроосаждения металлической матрицы. По-видимому, при невысоких плотностях тока увеличение плотности тока, а значит, и катодной поляризации существенно ускоряет перемещение в электрическом поле коллоидных частиц, заряженных за счет адсорбции ионов металла на их поверхности. В результате наблюдается рост содержания дисперсной фазы в осадке. Однако по мере возрастания плотности тока, начиная с некоторого ее порогового значения, скорость

электрохимической реакции осаждения матрицы увеличивается в большей степени, чем скорость внедрения частиц в покрытие, поэтому содержание дисперсной фазы в композиционных покрытиях снижается.

Введение в низкотемпературный эвтектический растворитель коллоидных частиц диоксида титана приводит к возрастанию катодной поляризации выделения водорода и возможного электровосстановления компонентов ионной жидкости (рис. 2, кривые 1 и 2), при этом на поляризационной кривой не наблюдается возникновение дополнительных волн тока, связанных с разрядом титансодержащих частиц. Таким образом, частицы диоксида титана играют роль своеобразной поверхностно-активной добавки, тормозящей электрохимическую реакцию. Отметим, что мы не наблюдали образования какого-либо осадка при электролизе низкотемпературного эвтектического растворителя, содержащего коллоидные частицы TiO₂. Разряд ионов никеля в этих системах протекает при потенциалах, которые более положительны, чем соответствующие восстановлению компонентов фона (рис. 2, кривая 3). По этой причине осаждение никелевой матрицы протекает с выходом по току, приближающимся к 100% [7, 10].

Введение в состав электролита никелирования на основе низкотемпературного эвтектического растворителя добавок коллоидных частиц диоксида титана, а также воды (рис. 2, кривые 4–6) приводит к некоторому торможению электродного процесса осаждения никеля, что согласуется с приведенной выше интерпретацией роли коллоидных частиц TiO₂, адсорбирующихся на электродной поверхности, а также литера-

Таблица 2

Влияние плотности тока на содержание дисперсной фазы в покрытии
Содержание TiO₂ и H₂O в электролите 5 г·дм⁻³ и 12 моль·дм⁻³ соответственно, температура 40°C, скорость перемешивания 500 об·мин⁻¹

Плотность тока, мА·см ⁻²	Содержание частиц TiO ₂ в покрытии, мас%
5	4.5
10	10.0
12	9.0
15	5.4

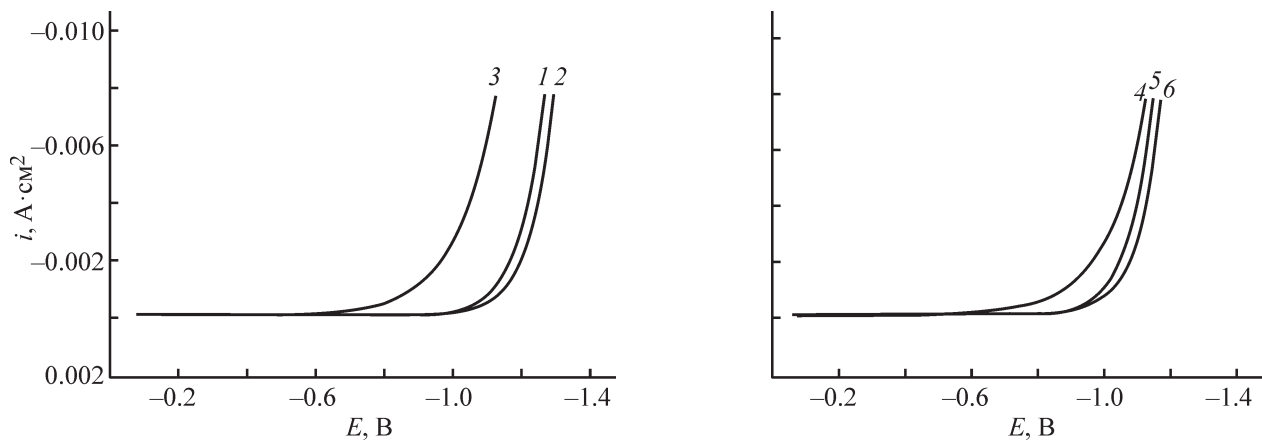


Рис. 2. Поляризационные кривые никелевого электрода в различных электролитах.

Скорость перемешивания электролита $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, плотность тока $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

1 — низкотемпературный эвтектический растворитель; 2 — низкотемпературный эвтектический растворитель + $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ TiO}_2$; 3, 4 — электролит никелирования на основе низкотемпературного эвтектического растворителя без добавок; 5 — электролит никелирования на основе низкотемпературного эвтектического растворителя, содержащий $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ TiO}_2$; 6 — электролит никелирования на основе низкотемпературного эвтектического растворителя, содержащий $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ TiO}_2$ и $12 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ воды.

турными данными по ингибирующему влиянию воды на разряд ионов никеля в данном растворителе [7]. Таким образом, основным фарадеевским процессом при электроосаждении композиционных покрытий Ni–TiO₂ является разряд ионов никеля(II).

Поверхность никелевого осадка, полученного из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя без введения дополнительного количества воды, состоит из большого числа сфероидов, средний размер которых находится в интервале $\sim 2\text{--}10 \text{ мкм}$ (рис. 3, а). Также на поверхности присутствует сетка трещин. Введение воды в электролит существенно изменяет характер морфологии поверхности: она становится существенно более равномерной, сглаженной, размер зерен снижается и практически исчезает сетка трещин (рис. 3, б). Поверхность композитов Ni–TiO₂ включает большое число агрегатов дисперсной фазы субмикрометрового размера (рис. 3, в). Введение дополнительной воды в случае осаждения композитов (как и для «чистого»

никеля) ведет к заметному сглаживанию поверхности и повышению однородности морфологии (рис. 3, з). Типичный энергодисперсионный рентгеновский спектр покрытия Ni–TiO₂ (рис. 3, д) показывает присутствие на поверхности никеля, титана, кислорода, а также следовых количеств хлора (последний, по-видимому, включается в осадок путем окклюзии небольшого количества хлорид-ионов из электролита).

Поверхностная микротвердость никелевого осадка существенно увеличивается при введении дополнительной воды в электролит (табл. 3), что, по-видимому, обусловлено уменьшением степени дефектности поверхности осадка (рис. 3, а, б). Аналогичный эффект наблюдается и для композитов Ni–TiO₂. Сопоставление микротвердости никелевых и никель-диоксидно-титановых покрытий обнаруживает существенное возрастание микротвердости при электроосаждении композита (в сравнении с металлической матрицей). Такой эффект является типичным для композиционных гальваноосадков и

Таблица 3

Влияние состава электролита на микротвердость покрытий
Плотность тока $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, скорость перемешивания $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$

Тип покрытия	Концентрация воды в электролите, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	Концентрация TiO ₂ в электролите, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$	Микротвердость, ГПа
Ni	6	0	3.97
	12	0	4.28
Ni–TiO ₂	6	5	5.39
	12	5	7.14

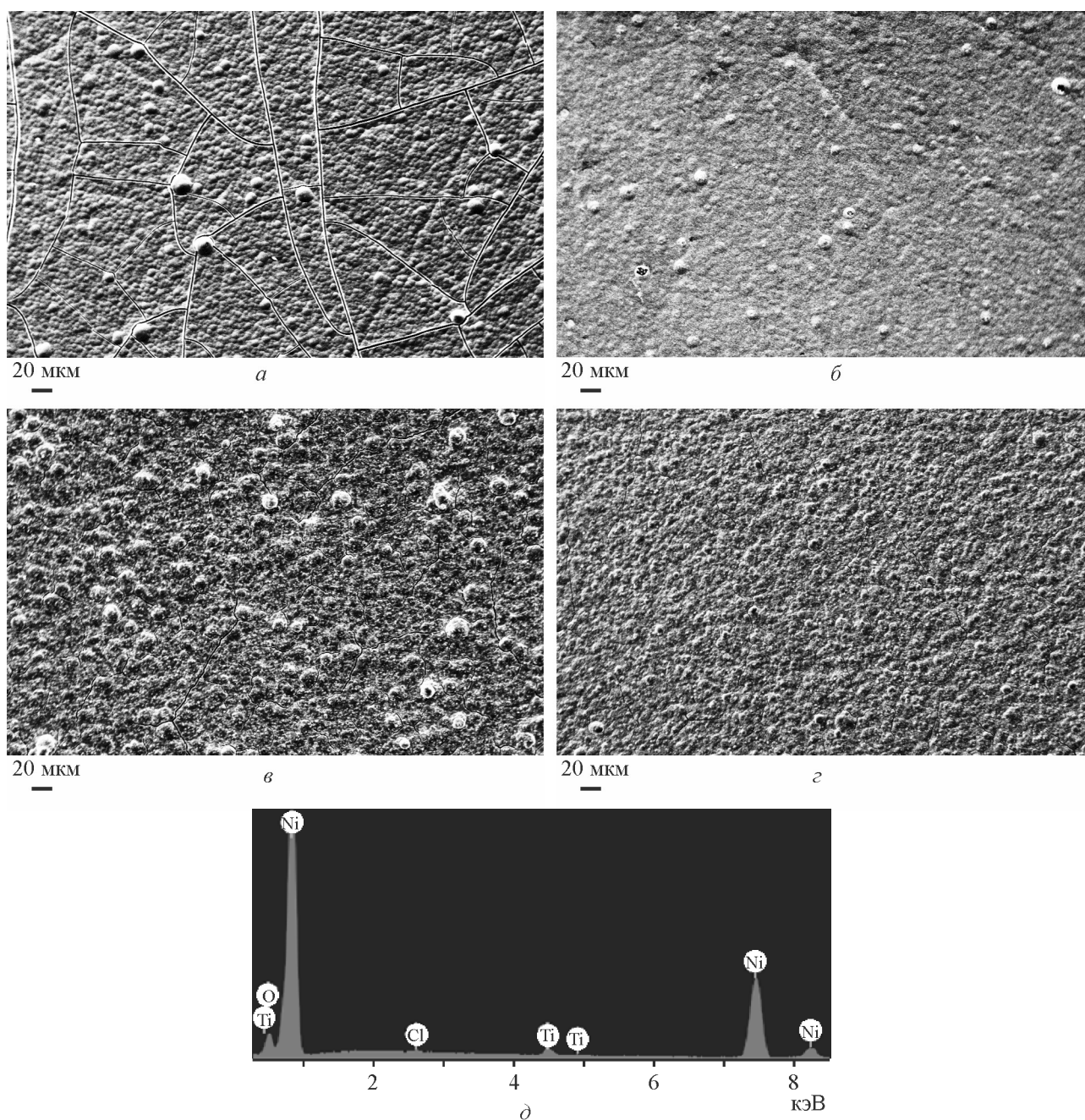


Рис. 3. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, поверхности покрытий: Ni (*a*, *б*), Ni-TiO₂ (*в*, *г*); *д* — энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности образца композиционного покрытия, изображенного на рис. 3, *г*.

Концентрация TiO₂ электролите (г·дм⁻³): *a*, *б* — 0; *в*, *г* — 5; содержание воды в электролите (моль·дм⁻³): *a*, *в* — 6; *б*, *г* — 12; скорость перемешивания электролита 500 об·мин; плотность тока 10 мА·см⁻².

описан в литературе для разнообразных типов осадков [14, 15, 18, 21, 22]. Предполагается, что причиной возрастания микротвердости электроосажденных композиционных покрытий является так называемый эффект дисперсионного упрочнения [23–25]. Это явление заключается в том, что частицы внедренной дисперсной фазы распределяются в металлической

матрице и препятствуют движению дислокаций, тем самым приводя к увеличению твердости материала.

Одним из перспективных направлений практического использования гальванопокрытий никелем и композитами на его основе является их применение в качестве электрокатализаторов, в частности, для процесса электролиза воды [26, 27]. К достоинствам тако-

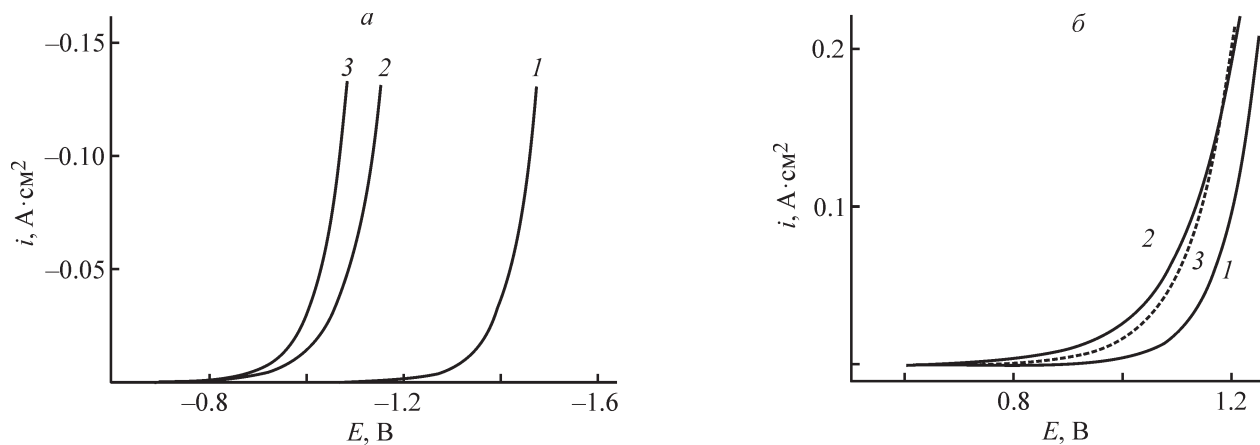


Рис. 4. Поляризационные кривые катодного выделения водорода (а) и анодного выделения кислорода (б) в водном растворе 1 М NaOH при 25°C.

Концентрация TiO_2 электролите $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, содержание воды в электролите $12 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, скорость перемешивания $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, плотность тока $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Электродный материал: 1 — никелевое покрытие из водного хлоридного электролита никелирования, 2 — никелевое покрытие из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя, 3 — композиционное покрытие Ni-TiO_2 из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя.

го типа электрокатализаторов следует отнести низкую стоимость (по сравнению с катализаторами, содержащими металлы платиновой группы), достаточно высокую активность, коррозионную стойкость никеля в щелочных средах и возможность их использования как для катодной реакции выделения водорода, так и для анодной реакции выделения кислорода [27].

Как следует из вольт-амперных зависимостей, полученных в 1 М NaOH (рис. 4), никелевое покрытие, осажденное из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя, проявляет заметную электрокаталитическую активность в отношении реакций выделения водорода и кислорода. Аналогичное явление при катодном выделении H_2 было отмечено в работе [28], авторы которой связывают повышенную каталитическую активность с особой нанокристаллической структурой гальваноосадка.

Полученные данные свидетельствуют также о том, что включение частиц диоксида титана в никелевую матрицу приводит к усилению электрокаталитической активности в отношении реакции выделения водорода, что согласуется с имеющимися литературными данными [29, 30]. Каталитическое действие частиц TiO_2 , внедренных в металлическую электроосажденную фазу, принято связывать с наличием на поверхности окислительно-восстановительных пар $\text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{TiOOH}$ [31].

Однако включение частиц TiO_2 в никелевую матрицу не приводит к возрастанию электрокаталитической активности в реакции выделения кислорода (рис. 4, б), хотя существенно и не ослабляет его (при

$i > 0.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Таким образом, проявляется селективность электрокатализатора Ni-TiO_2 в отношении различных электрохимических процессов.

Достаточно высокие электрокаталитические характеристики композиционных гальванических осадков Ni-TiO_2 , проявляемые в реакциях электровыделения как водорода, так и кислорода, в сочетании с улучшенными механико-эксплуатационными характеристиками (повышенная твердость) позволяют предполагать, что такого рода покрытия могут быть перспективными при разработке новых электролизеров для разложения воды, в том числе с биполярными электродами.

Выводы

Для увеличения содержания TiO_2 в композиционных гальванопокрытиях никель-диоксид титана, полученных из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя (эвтектической смеси этиленгликоля и хлорида холина), целесообразно вводить в электролит определенное количество воды. Установлено, что из исследуемого электролита образуются композиционные покрытия Ni-TiO_2 с однородной морфологией поверхности. Включение частиц диоксида титана в никелевую матрицу приводит к существенному возрастанию микротвердости — от ~ 4 до $\sim 5-7$ ГПа.

Обнаружено заметное ускорение реакции электровыделения водорода при электролизе воды при использовании в качестве катодов композиционных покрытий Ni-TiO_2 , осажденных из электролита на

основе низкотемпературного эвтектического растворителя. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых типов электрокатализаторов для процессов электролиза воды, в том числе и биполярных электродных материалов.

Финансирование работы

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (проект 0118U003398).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. С. Проценко и Ф. И. Данилов спланировали эксперимент и сформулировали цель и задачи исследования. Д. А. Богданов и А. А. Китык провели эксперименты по осаждению и изучению электрокаталитических свойств и микротвердости покрытий, а также обработали полученные данные. С. А. Корний выполнил исследование морфологии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии и интерпретировал полученные результаты. В. С. Проценко занимался написанием текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов и формулировке выводов.

Информация об авторах

Проценко Вячеслав Сергеевич, д.х.н., проф., профессор кафедры физической химии Украинского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5959-0426>

Богданов Дмитрий Анатольевич, аспирант кафедры физической химии Украинского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6741-9901>

Китык Анна Адамовна, к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии Украинского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0559-7710>

Корний Сергей Андреевич, д.т.н., ст.н.с. Физико-механического института им. Г. В. Карпенко НАН Украины, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3998-2972>.

Данилов Феликс Иосифович, д.х.н., проф., директор НИИ гальванохимии Украинского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6058-6056>

Список литературы

- [1] *Plechkova N. V., Seddon K. R.* Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>
- [2] *Abbott A. P., McKenzie K. J.* Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. N 37. P. 4265–4279. <https://doi.org/10.1039/B607329H>
- [3] *Abbott A. P., Ryder K. S., König U.* Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids // *Trans. Inst. Met. Finish.* 2008. V. 86. N 4. P. 196–204. <https://doi.org/10.1179/174591908X327590>
- [4] *Tomé L. I. N., Baião V., da Silva W., Brett C. M. A.* Deep eutectic solvents for the production and application of new materials // *Appl. Mater. Today.* 2018. V. 10. P. 30–50. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>
- [5] *Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S.* Deep eutectic solvents (DESS) and their applications // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [6] *Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V.* // *Chem. Commun.* 2003. N 1. P. 70–71. <https://doi.org/10.1039/B210714G>
- [7] *Данилов Ф. И., Проценко В. С., Китык А. А., Шайдеров Д. А., Васильева Е. А., Прамод Кумар У., Джозеф Кеннеди К.* Электроосаждение нанокристаллических никелевых покрытий из глубоко эвтектического растворителя с добавкой воды // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 1. С. 69–77 [*Danilov F. I., Protsenko V. S., Kityk A. A., Shaiderov D. A., Vasil'eva E. A., Pramod Kumar U., Joseph Kennady C.* Electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings from a deep eutectic solvent with water addition // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. N 6. P. 1131–1138]. <https://doi.org/10.1134/S2070205118010203>
- [8] *Thiemig D., Bund A.* Characterization of electrodeposited Ni–TiO₂ nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 13. P. 2976–2984. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.035>
- [9] *Chen W., He Y., Gao W.* Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. N 15. P. 2487–2492. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.036>
- [10] *Danilov F. I., Kityk A. A., Shaiderov D. A., Bogdanov D. A., Korniy S. A., Protsenko V. S.* Electrodeposition of Ni–TiO₂ composite coatings using electrolyte based on a deep eutectic solvent // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2019. V. 55. N 2. P. 138–149. <https://doi.org/10.3103/S106837551902008X>
- [11] *Du C., Zhao B., Chen X.-B., Birbilis N., Yang H.* Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic

- liquid // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. ID 29225. <https://doi.org/10.1038/srep29225>
- [12] *Li R., Dong Q., Xia J., Luo C., Sheng L., Cheng F., Liang J.* Electrodeposition of composition controllable ZnNi coating from water modified deep eutectic solvent // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 366. P. 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.030>
- [13] *Kityk A. A., Shaiderov D. A., Vasil'eva E. A., Protsenko V. S., Danilov F. I.* Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 245. P. 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.144>
- [14] *Low C. T. J., Wills R. G. A., Walsh F. C.* Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. N 1–2. P. 371–383. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>
- [15] *Walsh F. C., Ponce de Leon C.* A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: An established and diversifying technology // *Trans. Inst. Met. Finish.* 2014. V. 92. N 2. P. 83–98. <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000161>
- [16] *Eroglu D., West A. C.* Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. N 9. P. D354–D360. <https://doi.org/10.1149/2.052309jes>
- [17] *Guglielmi N.* Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // *J. Electrochem. Soc.* 1972. V. 119. N 8. P. 1009–1012. <https://doi.org/10.1149/1.2404383>
- [18] *Васильева Е. А., Сменова И. В., Проценко В. С., Константинова Т. Е., Данилов Ф. И.* Электроосаждение твердых композиционных покрытий железо–диоксид циркония из метансульфонатного электролита // *ЖПХ.* 2013. Т. 86. № 11. С. 1786–1791 [*Vasil'eva E. A., Smenova I. V., Protsenko V. S., Konstantinova T. E., Danilov F. I.* Electrodeposition of hard iron–zirconia dioxide composite coatings from a methanesulfonate electrolyte // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 11. P. 1735–1740. <https://doi.org/10.1134/S1070427213110177>].
- [19] *Maurin G., Lavanant A.* Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode // *J. Appl. Electrochem.* 1995. V. 25. N 12. P. 1113–1121. <https://doi.org/10.1007/BF00242538>
- [20] *Ahmad Y. H., Mohamed A. M. A.* Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: A review // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. V. 9. N 1. P. 1942–1963.
- [21] *Целуйкин В. Н.* О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий. Обзор // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 2. С. 171–184 [*Tseluikin V. N.* On the structure and properties of composite electrochemical coatings. A review // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. N 2. P. 254–266. <https://doi.org/10.1134/S2070205116010251>].
- [22] *Bagheri P., Farzam M., Mousavi A. B., Hosseini M.* Ni–TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. N 23. P. 3804–3810. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.061>
- [23] *Wang W., Hou F.-Y., Wang H., Guo H.-T.* Fabrication and characterization of Ni–ZrO₂ composite nanocoatings by pulse electrodeposition // *Scr. Mater.* 2005. V. 53. N 5. P. 613–618. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.04.002>
- [24] *Hou F., Wang W., Guo H.* Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni–ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. N 10. P. 3812–3817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.076>
- [25] *Mokabber T., Rastegari S., Razavizadeh H.* Effect of electroplating parameters on properties of Zn–nano-TiO₂ composite coatings // *Surf. Eng.* 2013. V. 29. N 1. P. 41–45. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.00000000077>
- [26] *Safzadeh F., Ghali E., Houlachi G.* Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions — a review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 1. P. 256–274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109>
- [27] *James M. I.* Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media // *J. Power Sources.* 2016. V. 333. P. 213–236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.161>
- [28] *Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z.* Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. N 33. P. 15673–15686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188>
- [29] *Kullaiiah R., Elias L., Hegde A. C.* Effect of TiO₂ nanoparticles on hydrogen evolution reaction activity of Ni coatings // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2018. V. 25. N 4. P. 472–479. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1593-8>
- [30] *Protsenko V. S., Bogdanov D. A., Korniy S. A., Kityk A. A., Baskevich A. S., Danilov F. I.* Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 45. P. 24604–24616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.188>
- [31] *Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łagiewka E.* Production and properties of electrolytic Ni–P–TiO₂ composite layers // *J. Appl. Electrochem.* 1997. V. 27. N 12. P. 1349–1354. <https://doi.org/10.1023/A:1018416927715>