

Электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO₂ с использованием электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя

Ф. И. Данилов^a, А. А. Китык^a, Д. А. Шайдеров^a,
Д. А. Богданов^a, С. А. Корний^{a,b,*}, В. С. Проценко^a

^aУкраинский государственный химико-технологический университет,
г. Днепр, 49005, Украина, *e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

^bФизико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины,
г. Львов, 79060, Украина

Низкотемпературные эвтектические растворители (НЭР) рассматриваются как весьма перспективные аналоги ионных жидкостей. НЭР могут внести существенный вклад в развитие новейших эффективных, экономичных и экологически безопасных технологий, прежде всего в инженерии поверхности и электроосаждении. В работе исследовано электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO₂ из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя ethaline. Частицы диоксида титана вводились в электролит в виде нанопорошка Degussa P 25. Показано, что содержание диоксида титана в электроосажденном композите зависит от режима перемешивания, плотности тока и концентрации TiO₂ в электролите и может достигать 2,35 (масс.%)%. Охарактеризованы микроструктура и морфология поверхности полученных композиционных осадков. Отмечено формирование нанокристаллической никелевой матрицы. Внедрение частиц TiO₂ в покрытие на основе никеля приводит к увеличению микротвердости осадков. Данные, полученные методом спектроскопии электродного импеданса, показывают повышение коррозионной стойкости осадков при включении частиц диоксида титана в покрытие. Композиционные Ni–TiO₂ осадки проявляют фотокаталитическую активность по отношению к реакции фотохимического разложения органического красителя метиленового синего в водном растворе.

Ключевые слова: электроосаждение, никель, диоксид титана, композиционные осадки, низкотемпературный эвтектический растворитель.

УДК 621.357

DOI: 10.5281/zenodo.1297937

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электрохимическое осаждение композиционных покрытий обеспечивает образование поверхностных слоев с улучшенной микротвердостью, высокими износостойкостью и коррозионной устойчивостью и позволяет придать поверхности разнообразные полезные физико-химические и эксплуатационные свойства [1, 2]. Электроосажденные композиционные покрытия состоят из металлической матрицы и дисперсной фазы частиц нано- или микромаштабного размера, которые захватываются металлической матрицей в ходе процесса электроосаждения. Хотя в качестве матрицы для электроосажденных композиционных покрытий могут быть использованы различные металлы, представляется, что никель особенно широко применяется для электрохимического синтеза композиционных слоев [1, 3–17].

Среди разнообразных видов дисперсных частиц, которые могут быть соосаждены с Ni матрицей, диоксид титана занимает особое место. Это обусловлено тем, что диоксид титана является универсальным и доступным материа-

лом, имеющим широкий спектр применений: от красок и косметических средств до фотокатализа, электрокатализа, производства водорода, аккумуляторов, топливных элементов, солнечных элементов, сенсоров, а также разнообразных приложений, связанных с охраной окружающей среды, биологией, медициной [18].

Многочисленные исследования показали, что введение дисперсных частиц TiO₂ в никелевую матрицу приводит к существенному улучшению механических и физико-химических свойств осадков [9–15]. Было обнаружено, что механические свойства электроосажденных наноконпозиционных пленок Ni–TiO₂ (микротвердость и устойчивость к износу) превосходят соответствующие величины никелевой матрицы [9]. Повышение микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости в результате внедрения наночастиц диоксида титана в осажденные Ni покрытия было также подтверждено в работах Chen и соавт. [10, 11]. Композиционные покрытия Ni–TiO₂ проявляют фотоиндуцированную гидрофильность и фотокаталитическую активность, что определяет их способность к

самоочищению [12]. Ni–TiO₂/TiO₂ композиционные мультислои, электроосажденные из электролита Уоттса с добавкой золя TiO₂, обладают заметной фотокаталитической и фотоэлектрокаталитической активностью в реакциях разложения красителя метилового оранжевого и разложения фенола соответственно [13]. Осажденные наноконпозиты Ni–TiO₂ могут быть также использованы в топливных элементах, в частности для электрохимического окисления метанола [14]. Возрастание коррозионной стойкости и тенденции к пассивации никелевой матрицы в результате инкорпорации частиц TiO₂ описано в работе [15].

Как правило, электроосаждение композиционных покрытий проводят с использованием водных электрохимических систем [1–3, 5–15]. Хотя водные коллоидные электролиты относительно просты, дешевы и доступны, они обладают рядом недостатков. Так, например, в водных растворах могут быстро протекать процессы агрегации дисперсной фазы (коагуляция и флокуляция) [19–21], что приводит к разделению фаз (седиментация) и ухудшению свойств получаемых композитов.

Недавно была разработана альтернатива «обычным» водным электролитам для осаждения металлов, которая предполагает использование низкотемпературных эвтектических растворителей (НЭР, deep eutectic solvents (DESs) – англ.) [22–25]. НЭР представляют собой эвтектическую смесь некоторых органических и неорганических компонентов, температура плавления которой существенно ниже, чем у каждого из индивидуальных компонентов [23–25]. В настоящее время НЭР рассматриваются как новый и перспективный тип ионных жидкостей, который может найти применение в разнообразных областях, в частности в электрохимии и электроосаждении [22, 23]. Использование НЭР в качестве растворителей в процессах осаждения металлов обусловлено рядом их исключительных свойств, таких как широкое электрохимическое окно, высокая растворимость солей металлов, относительно высокая электропроводность, пренебрежимо низкое давление насыщенного пара, доступность и экологическая безопасность [23].

В ряде работ было описано использование электролитов на основе НЭР для электроосаждения композиционных покрытий [4, 26–30].

Эбботт (Abbott) и соавт. [26] описали электроосаждение композитов серебро/SiC и серебро/Al₂O₃ из электролита, содержащего НЭР на основе этиленгликоля и хлорида холина. В этом электролите возможно внедрение высокодисперсной фазы, что существенно улучшает

свойства осадков в сравнении с чистым металлом.

Электроосаждение наноконпозитов Ni/SiO₂ из низкотемпературных эвтектических растворителей исследовано в работах [4, 27]. Использование электролитов на основе НЭР эффективно снижает агломерацию наночастиц в электролите осаждения и обеспечивает равномерное распределение наночастиц внутри металлической матрицы. При этом могут быть получены наноконпозиты Ni/SiO₂ с хорошими трибологическими свойствами и повышенной стойкостью к коррозии.

Влияние содержания частиц в электролите на основе НЭР, плотности тока и скорости перемешивания на содержание микро- и наноразмерных частиц SiC, инкорпорированных в Ni матрицу, было изучено в [28]. Микротвердость и износостойкость композиционных покрытий Ni–SiC существенно выше, чем у Ni матрицы.

Насколько нам известно, композиты Ni–TiO₂, электроосажденные из электролитов на основе НЭР, в литературе еще не описывались. Поэтому цель данной работы – исследовать закономерности электроосаждения композитов никель-диоксид титана из электролита на основе НЭР.

Было установлено и проанализировано влияние условий электролиза на содержание TiO₂ в осадке. Изучена морфология поверхности и микроструктура полученных покрытий. Измерены значения микротвердости электроосажденных Ni–TiO₂ композитов. Исследовано и обсуждено влияние содержания TiO₂ на коррозионную стойкость и фотокаталитические характеристики композитов никель-диоксид титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление электролитов на основе НЭР и электроосаждение композиционных покрытий

В данной работе был использован электролит никелирования на основе низкотемпературного эвтектического растворителя с коммерческим названием ethaline [22, 31, 32]. Этот НЭР представляет собой эвтектическую смесь хлорида холина и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1:2 соответственно.

Хлорид холина (Aldrich, чистота > 98%) был перекристаллизован из изопропанола, отфильтрован и затем высушен в вакууме. Этиленгликоль (Aldrich, чистота > 99%) и NiCl₂·6H₂O (Aldrich, чистота > 99%) были использованы без дополнительной очистки. Ethaline был приготовлен смешиванием хлорида холина и этиленгликоля в указанном выше эвтектическом молярном соотношении. Смесь термостатировали при 70°C и перемешивали до получения

гомогенной бесцветной жидкости. Затем к приготовленному НЭР добавляли соль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смесь перемешивали при 70°C до образования зеленой гомогенной жидкости. Содержание Ni(II) составляло $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Нанопорошок TiO_2 (Degussa P 25, Evonik) со средним размером частиц 25–30 нм был использован без предварительной обработки. Для получения коллоидного электролита для электроосаждения композитов взвешенную порцию нанопорошка TiO_2 Degussa P 25 вводили непосредственно в ванну осаждения, при этом концентрация TiO_2 в электролите составляла 1, 2, 5, 10 или $15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Непосредственно после этого электролит перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой, а затем проводили ультразвуковую обработку с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-А в течение 1 ч ($22,4 \text{ кГц}$, $340 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$) для того, чтобы обеспечить равномерное распределение коллоидных частиц в электролите.

В качестве подложки для электроосаждения композитов использовали золотую пластинку ($S = 3,54 \text{ см}^2$), закрепленную в пластиковой кассете. Перед каждым экспериментом поверхность золотого электрода обрабатывалась оксидом магния, протравливалась в течение нескольких минут раствором HCl (1:1 (об.)) и затем тщательно промывалась бидистиллированной водой. Электролиз проводили с использованием никелевых анодов. Электроосаждение композиционных покрытий Ni-TiO_2 осуществляли в условиях непрерывного перемешивания электролита магнитной мешалкой, скорость перемешивания варьировали от 300 до 800 об/мин. Электроосаждение проводили при постоянном значении плотности тока в обычной стеклянной ячейке, термостатированной при 25°C . Катодную плотность тока изменяли в интервале от 1 до $15 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Продолжительность электролиза подбирали таким образом, чтобы толщина полученного осадка составляла около 20 мкм. Отметим, что скорость электроосаждения и состав покрытия практически не зависят от продолжительности электролиза.

Оценка свойств гальванических осадков

Морфологию поверхности композиционных осадков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss EVO 40XVP) в режиме детектирования вторичных электронов. Химический состав поверхностных слоев определяли методом энергорассеивающего рентгеновского анализа (EDX) с использованием приставки Oxford INCA Energy 350, встроенной в СЭМ микроскоп.

Состав композиционного покрытия Ni-TiO_2 определяли также методом рентгеновского флуоресцентного анализа (спектрометр "SPRUT").

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в монохроматизированном Co-K_α излучении. Размер кристаллитов рассчитывали с использованием уравнения Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi}, \quad (1)$$

где D – средний размер кристаллитов; λ – длина волны рентгеновского излучения ($1,78901 \text{ \AA}$); K – константа (обычно принимаемая равной 0,94); β – откорректированная ширина пика на середине его интенсивности, выраженная в градусах; θ – угол рассеяния.

Микротвердость по Виккерсу (HV) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Среднюю величину микротвердости осадка рассчитывали как результат пяти независимых измерений.

Изучение коррозионной устойчивости синтезированных композиционных покрытий проводили методом спектроскопии электродного импеданса (СЭИ) с использованием водного раствора 3% NaCl в качестве агрессивной среды при 25°C . В этой серии экспериментов в качестве подложки для электроосаждения покрытий использовали пластинки из малоуглеродистой стали. Толщина осадков составляла примерно 20 мкм.

Электродный импеданс измеряли на потенциостате Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Омическая составляющая потенциала автоматически компенсировалась с использованием компенсатора, встроенного в потенциостат. В этих экспериментах применяли термостатированную трехэлектродную ячейку, в которой электродные пространства были разделены стеклянной пористой диафрагмой. Растворенный атмосферный кислород отдували барботированием через электролит очищенного электролитического водорода. Вспомогательным электродом служил пористый графит, площадь поверхности которого существенно превосходила площадь рабочего электрода. Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Спектры электродного импеданса измеряли при стационарном (бестоковом) потенциале в интервале частот от 0,01 Гц до 100 кГц при амплитуде синусоидального переменного тока, равной 5 мВ. Данные СЭИ обрабатывали (разработка эквивалентной электрической схемы и определение

количественных характеристик параметров элементов схемы) с использованием пакета программного обеспечения Gamry Elchem Analyst.

Фотокаталитические свойства композиционных покрытий Ni–TiO₂ тестировали в специально сконструированном реакторе, который был детально описан в работе [33]. Покрытия с толщиной около 20 мкм осаждали на пластинки из малоуглеродистой стали. В качестве тестового органического красителя был использован метиленовый синий (МС). Его фотохимическую деструкцию оценивали в водном растворе, который подвергался воздействию УФ-излучения в спектральном диапазоне 180–275 нм. Кинетику деколоризации изучали в течение 105 мин при температуре 25°C. Содержание красителя МС в растворе определяли по поглощению света, измеренного на светофильтре с длиной волны 670 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние параметров электроосаждения на содержание TiO₂ в композиционных покрытиях

Известно, что гидродинамические условия оказывают заметное воздействие на состав электроосажденных композиционных покрытий [1, 6]. С одной стороны, интенсивность перемешивания электролита определяет скорость, с которой коллоидные частицы переносятся к электродной поверхности [34]. С другой – перемешивание электролита в ходе электроосаждения композиционных слоев является необходимым для обеспечения хорошего равномерного распределения частиц в электролите [1].

Как следует из рис. 1, содержание TiO₂ в композиционных покрытиях увеличивается при возрастании скорости перемешивания в том случае, когда скорость перемешивания меньше некоторого порогового значения. Как только скорость перемешивания превосходит это пороговое значение, содержание TiO₂ в композитах начинает снижаться.

Такое поведение может найти объяснение в рамках концепции, предложенной Маурином и Лаванантом (Maurin and Lavanant) [35]. Они установили, что для постоянного значения плотности тока существуют два конвективных режима. При относительно низкой скорости перемешивания интенсификация конвективного потока приводит к увеличению количества частиц, доставляемых к поверхности и инкорпорируемых в покрытие. Однако при относительно высокой скорости перемешивания инкорпорация частиц ослабляется вследствие отбрасывания слабо закрепленных частиц интенсивным ради-

альным потоком. Это объясняет возникновение порогового значения скорости перемешивания, при которой содержание частиц в композиционном покрытии достигает максимума (примерно 500 об/мин для исследуемого гальванического покрытия Ni–TiO₂). Для обеспечения достаточно высокого содержания диоксида титана в осадке все последующие эксперименты проводили при скорости перемешивания 500 об/мин.

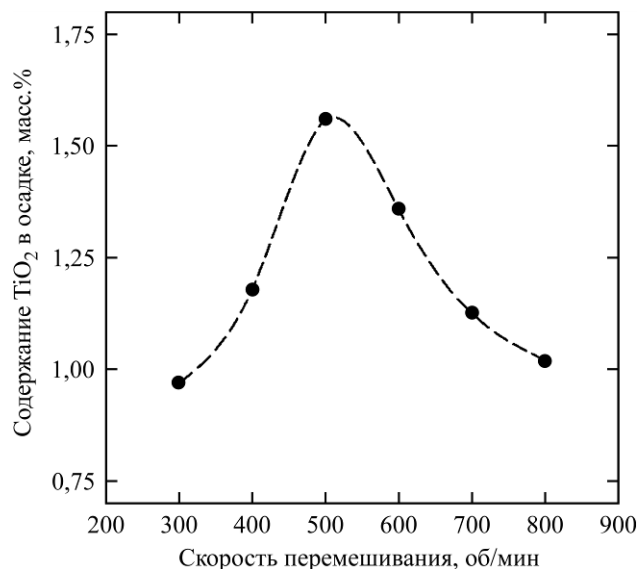


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на содержание TiO₂ в композитах, электроосажденных при плотности тока 10 мА·см⁻² и концентрации диоксида титана в электролите 1 г·дм⁻³.

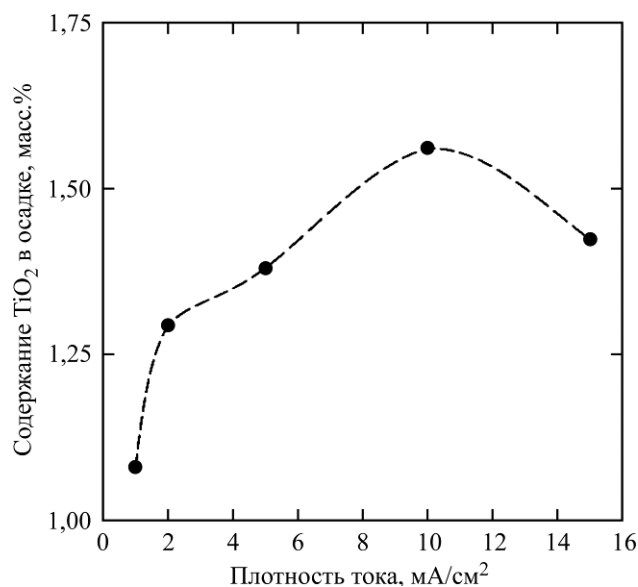


Рис. 2. Влияние плотности тока на содержание TiO₂ в композитах, электроосажденных при скорости перемешивания 500 об/мин и концентрации диоксида титана в электролите 1 г·дм⁻³.

На рис. 2 показано влияние катодной плотности тока на состав композиционных покрытий Ni–TiO₂, полученных из электролита на основе НЭР. При увеличении плотности тока от 1 до

10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ наблюдается постепенное увеличение содержания TiO_2 в композите. При дальнейшем росте плотности тока (до 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) содержание TiO_2 в осадке слегка уменьшается. В общем и целом, изменение содержания диоксида титана в композитах при увеличении плотности тока относительно невелико.

Многие исследователи обнаружили, что умеренное возрастание плотности тока приводит к усилению инкорпорации частиц в осадок, однако зависимости могут иметь и более сложный характер [2]. В ряде случаев обнаруживается четкий максимум содержания частиц в композите при превышении некоторого порогового значения плотности тока.

Так, например, Ли (Li) и соавт. [28] также зафиксировали максимум на зависимости содержания частиц SiC в осадках от плотности тока для электроосаждения композитов Ni-SiC из низкотемпературного эвтектического растворителя. Было высказано предположение о том, что при низких плотностях тока относительно невысокая скорость восстановления ионов Ni(II) позволяет частицам находиться на поверхности электрода в течение времени, достаточном для их адсорбции, что благоприятствует инкорпорации частиц. Дальнейшее увеличение плотности тока (это означает более высокую скорость роста металлической матрицы) препятствует закреплению частиц и, как следствие, содержание инертных частиц в осадке снижается. Такая интерпретация позволяет объяснить данные, полученные в настоящей работе.

Во всех последующих экспериментах композиционные покрытия никель-диоксид титана осаждали при постоянном значении плотности тока, равном 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

На рис. 3 показана зависимость содержания диоксида титана в электроосажденных композитах от концентрации нанопорошка TiO_2 в электролите. Наблюдается постепенное увеличение содержания диоксида титана в осадках при увеличении концентрации TiO_2 в коллоидном электролите.

В соответствии с моделью электроосаждения композитов, предложенной Гуглиelmi (Guglielmi) [36], включение частиц в металлическую матрицу происходит в результате двух последовательных адсорбционных стадий. На первой стадии («слабая адсорбция») частицы обратимо адсорбируются на электродной поверхности и обеспечивают высокую степень заполнения. На второй стадии восстановление ионов металла, адсорбированных на частицах, создает условия для необратимой адсорбции («сильная адсорбция»). Затем частицы поглощаются растущей

металлической матрицей. Очевидно, скорость адсорбции частиц TiO_2 должна возрастать при увеличении концентрации частиц в коллоидном электролите, приводя к возрастанию содержания частиц в композиционном покрытии.

Сравнивая данные, полученные в нашей работе, с представленными в ряде предыдущих публикаций [9–12, 14], важно отметить, что содержание частиц TiO_2 , включаемых в никелевую матрицу из электролита на основе НЭР, сравнительно невысоко, оно достигает всего 2,35 (масс.%) (при 15 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ TiO_2 в электролите, см. рис. 3). В то же время максимальные значения концентрации инкорпорированных частиц находятся в интервале от 3,26 до 11,58 (масс.%) TiO_2 (в зависимости от типа электролита, его состава и условий электролиза) для случаев, когда композиты Ni-TiO_2 были осаждены из «обычных» водных электролитов [9–12, 14, 15]. Мы предлагаем следующее объяснение этому эффекту.

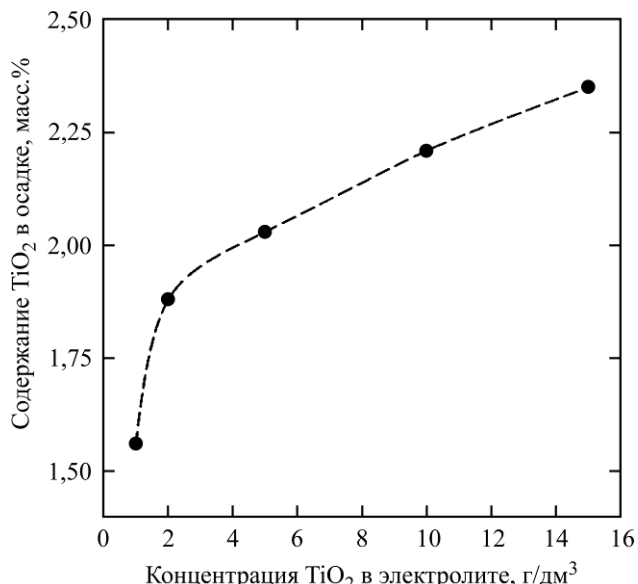


Рис. 3. Влияние концентрации диоксида титана в электролите на содержание TiO_2 в композитах, электроосажденных при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Каждая частица, находящаяся в коллоидном электролите, покрыта тонким его слоем, который должен быть удален при встраивании в растущий металлический осадок. Аналогично тонкий слой электролита должен быть удален с электродной поверхности в процессе внедрения частиц в осаждающуюся матрицу. Также следует учитывать возможное наличие адсорбционных слоев на электроде, которые должны быть полностью или частично разрушены.

Электролиты, содержащие НЭР, отличаются от водных существенно большей вязкостью и плотностью [23]. Очевидно, что системы на основе НЭР требуют больше времени и затрат энергии на разрушение плотной и вязкой пленки, образующейся как на поверхности частиц, так и на растущей металлической матрице, что

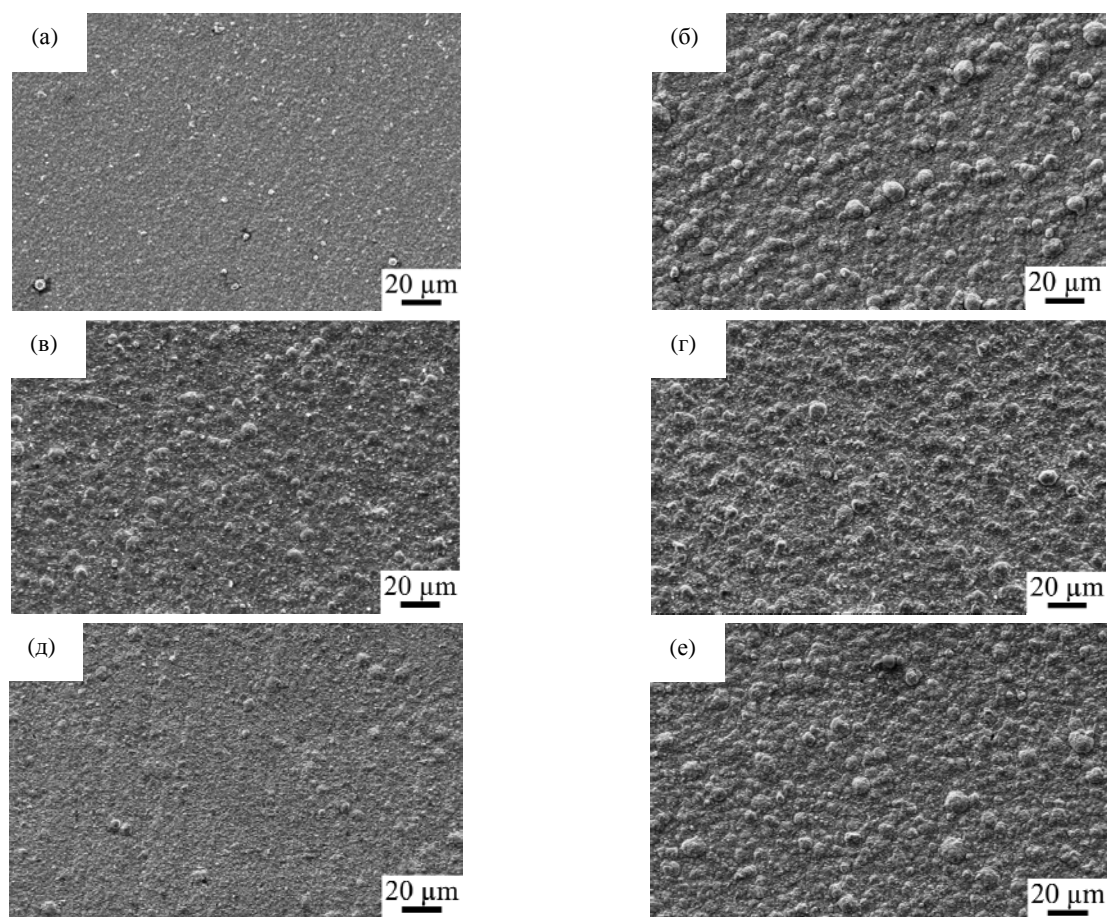


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности (а) чистого никеля и (б–е) Ni–TiO₂ композиционных покрытий, электроосажденных при различном содержании частиц диоксида титана в электролите (г·дм⁻³): (б) 1, (в) 2, (г) 5, (д) 10 и (е) 15. Все покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см⁻².

снижает скорость включения частиц в осадок и, следовательно, уменьшает максимально достижимое содержание инертной дисперсной фазы в синтезированном композиционном покрытии.

Следует подчеркнуть, что исследованные электролиты, содержащие НЭР, проявляют очень высокую агрегативную устойчивость. Мы не зафиксировали видимых признаков коагуляции и седиментации даже после прекращения перемешивания электролита (по крайней мере в течение одной недели наблюдений).

Исследование морфологии поверхности методом СЭМ

Влияние введения частиц TiO₂ (Degussa P 25) в никелевую матрицу на морфологию поверхности покрытий, осаждаемых из электролита на основе ethaline, проиллюстрировано на рис. 4. СЭМ изображения покрытий «чистым» Ni обнаруживают сравнительно однородную поверхность со сфероидной структурой, при этом средний диаметр сфероидов близок к 0,5–2 мкм (рис. 4а). На поверхности имеется небольшое количество дефектов (небольшие выступы), однако трещины не обнаруживаются. Энергорассеивающий рентгеновский анализ показал, что

поверхность покрытий «чистым» никелем состоит преимущественно из Ni, также зафиксировано присутствие небольших количеств таких элементов как O, C и Cl.

При введении в электролит небольшого количества нанопорошка TiO₂ (1–5 г·дм⁻³) на поверхности возникает большое число сфероидов с размером 2–10 мкм (рис. 4б–г). Согласно спектрам EDX, на поверхности композиционных покрытий Ni–TiO₂ наблюдается присутствие Ni, Ti, O, C и Cl (спектры не приводятся). Небольшие (следовые) количества кислорода, углерода и хлора могут быть обусловлены внедрением органических компонентов электролита, адсорбированных на электродной поверхности.

Интересно отметить, что структура поверхности становится более равномерной и измельченной, когда концентрация TiO₂ достигает 10 г·дм⁻³ (рис. 4д). Однако дальнейшее увеличение концентрации TiO₂ в электролите приводит к огрублению поверхностной структуры и возникновению сравнительно крупных сфероидальных включений (рис. 4е).

Полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что наночастицы TiO₂, находящиеся в электролите на основе НЭР и

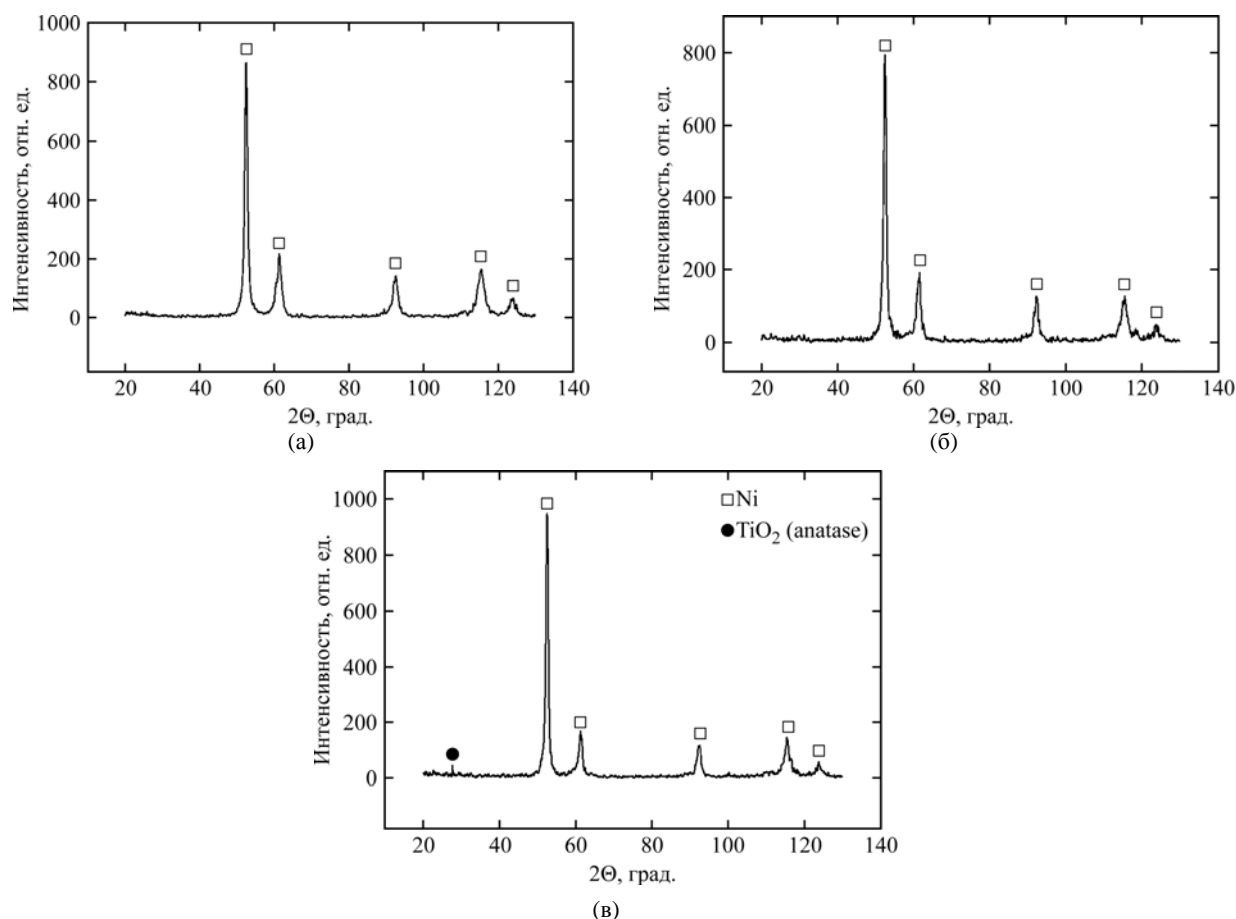


Рис. 5. Типичные рентгеновские дифрактограммы (а) Ni и (б, в) Ni–TiO₂ композиционных покрытий, электроосажденных из электролита на основе НЭР при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см⁻² и различной концентрации нанопорошка TiO₂ (г·дм⁻³): (а) 0, (б) 1 и (в) 15.

внедряющиеся в никелевую матрицу, оказывают воздействие на процессы нуклеации и рост зародышей, а также на формирование металлических кристаллитов. Таким образом, наночастицы TiO₂ выступают в роли своеобразной поверхностно-активной добавки. Хорошо известно, что введенные в гальваническую ванну ПАВ адсорбируются на растущей поверхности, обеспечивают выравнивание поверхности, вызывая формирование покрытия с мелкокристаллической структурой. В данном случае при увеличении концентрации частиц диоксида титана положительный эффект сглаживания поверхности усиливается, и наиболее мелкокристаллическая морфология поверхности наблюдается при концентрации TiO₂ в электролите, равной 10 г·дм⁻³ (рис. 4д). Дальнейший рост концентрации частиц TiO₂ (до 15 г·дм⁻³) может приводить к частичной агломерации частиц в электролите. Внедрение в металлическое покрытие более крупных частичек способствует укрупнению и огрублению кристаллитов (рис. 4е).

Следует отметить, что влияние соосаждения инертных частиц на механизм нуклеации и рост зародышей было ранее обнаружено в случае электроосаждения композиционных покрытий Ni–SiC из НЭР [28].

Рентгеноструктурный анализ покрытий

Типичные рентгеновские дифрактограммы покрытий чистым никелем и композитами Ni–TiO₂, осажденных из электролита, содержащего НЭР, показаны на рис. 5. Были зафиксированы рефлексы, соответствующие гранцентрированной кубической решетке никеля, а также TiO₂ (анатаз). Вследствие малого количества TiO₂ в покрытии соответствующие рефлексы фазы анатаза весьма слабы, их можно обнаружить на дифрактограммах только для образцов, полученных из электролитов с наибольшей концентрацией частиц TiO₂ (10 и 15 г·дм⁻³).

Таблица 1. Вычисленные значения размера кристаллитов в покрытии, осажденном из электролита на основе НЭР при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см⁻² и различной концентрации TiO₂ в электролите

Концентрация TiO ₂ в электролите, г·дм ⁻³	D, нм
0	12,6
1	13,4
2	13,3
5	11,8
10	9,9
15	13,9

Большие значения ширины дифракционных пиков никеля на половине их высоты, середине, свидетельствуют о нанокристаллической структуре металлической матрицы. Средний размер кристаллитов в осадке был определен с использованием уравнения (1) для плоскости (111), отвечающей дифракционному пику с наибольшей интенсивностью. Рассчитанные значения D представлены в табл. 1. Видно, что величины размера кристаллитов варьируются в сравнительно узком диапазоне примерно 9–14 нм. Хотя четко выраженной тенденции их изменения не обнаружено, можно все же отметить, что наименьший размер кристаллитов достигается при концентрации TiO_2 в электролите, равной $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, где наблюдается наиболее равномерная морфология поверхности. Таким образом, существует определенная корреляция между размером кристаллитов, определяемых по уравнению Шеррера, и размером зерен, оцениваемых на основании СЭМ изображений.

Микротвердость покрытий

Рис. 6 показывает зависимость между содержанием частиц TiO_2 в ванне никелирования и микротвердостью электроосаждаемых покрытий. Введение частиц диоксида титана в никелевую матрицу и увеличение его концентрации приводят к возрастанию микротвердости осадков.

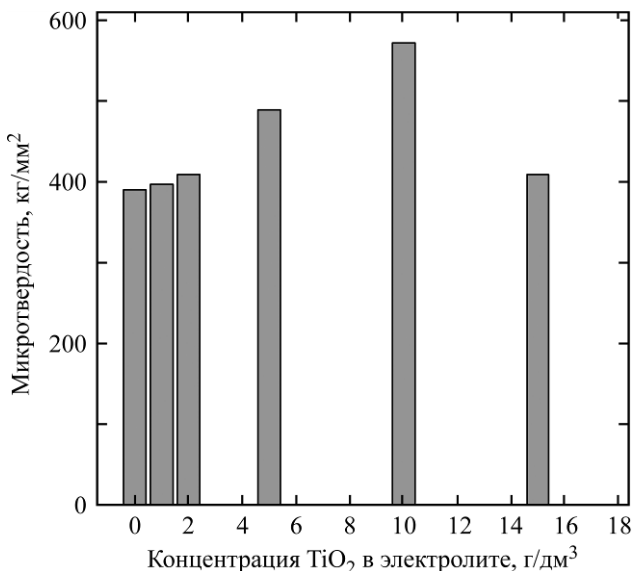


Рис. 6. Микротвердость покрытий в зависимости от концентрации TiO_2 в электролите. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Упрочнение композиционных гальваноосадков обычно связывают с двумя механизмами: упрочнением за счет измельчения зерен согласно уравнению Хэлла-Петча (Hall-Petch) и дисперсионным упрочнением по механизму

Орована (Orowan) [37]. Уравнение Хэлла-Петча показывает, что микротвердость наноструктурированного материала возрастает при уменьшении размера нанокристаллитов. Как показано выше (табл. 1), при увеличении концентрации TiO_2 в электролите не отмечается существенное уменьшение размера кристаллитов. Поэтому мы полагаем, что возрастание микротвердости композитов Ni-TiO_2 , осажденных из электролита на основе НЭР, определяется главным образом механизмом Орована. Этот эффект обусловлен наличием рассредоточенных мелких коллоидных частиц, которые препятствуют движению дислокаций в металлической матрице, что и приводит к увеличению твердости материала [21, 37]. Ясно, что увеличение концентрации тесно расположенных дисперсных частиц, захваченных покрытием, ведет к возрастанию количества препятствий для движения дислокаций. Это обеспечивает усиление дисперсионного упрочнения.

Однако при наиболее высоком содержании TiO_2 в электролите ($15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) наблюдается заметное снижение микротвердости, несмотря на дальнейшее увеличение содержания диоксида титана в осадке. Мы предполагаем, что снижение микротвердости происходит вследствие того, что поверхность покрытия становится более грубозернистой, как это следует из данных СЭМ (рис. 4е): более дефектная и менее однородная структура поверхности вызывает снижение поверхностной прочности материала.

Исследование коррозионного поведения методом СЭИ

На рис. 7 представлена зависимость стационарного коррозионного потенциала (ОСР) гальваноосадка, помещенного в агрессивную среду, содержащую 3% NaCl , от концентрации TiO_2 в электролите для осаждения покрытий. Следует отметить, что значения ОСР весьма незначительно изменяются во времени после погружения образцов в коррозионную среду (изменения не превышают $\pm(25-30) \text{ мВ}$ в течение 2 часов наблюдений). Следовательно, измеренные величины ОСР отражают практически стационарный режим коррозии.

Как видно, введение частиц TiO_2 в никелевую матрицу и увеличение их концентрации приводят к смещению коррозионного потенциала в сторону более позитивных значений, что указывает на повышение коррозионной стойкости осадков. Однако, когда концентрация TiO_2 достигает $15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, значение ОСР несколько снижается.

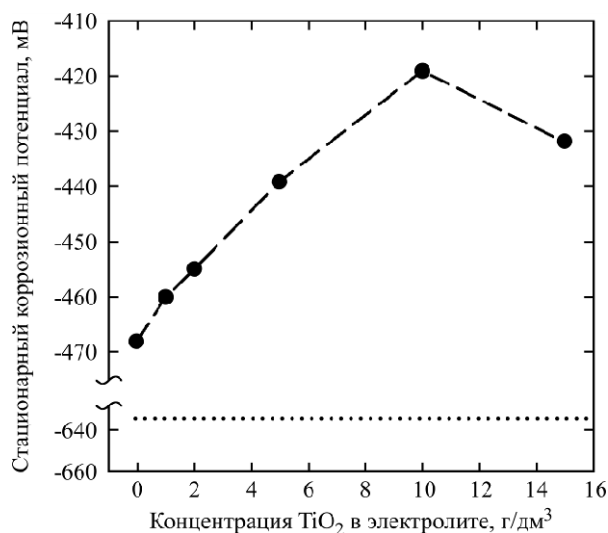


Рис. 7. Зависимость между содержанием TiO_2 в электролите и стационарным коррозионным потенциалом (ОСР) электроосажденного покрытия в растворе 3% NaCl. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Пунктирная линия показывает ОСР стальной подложки без покрытия.

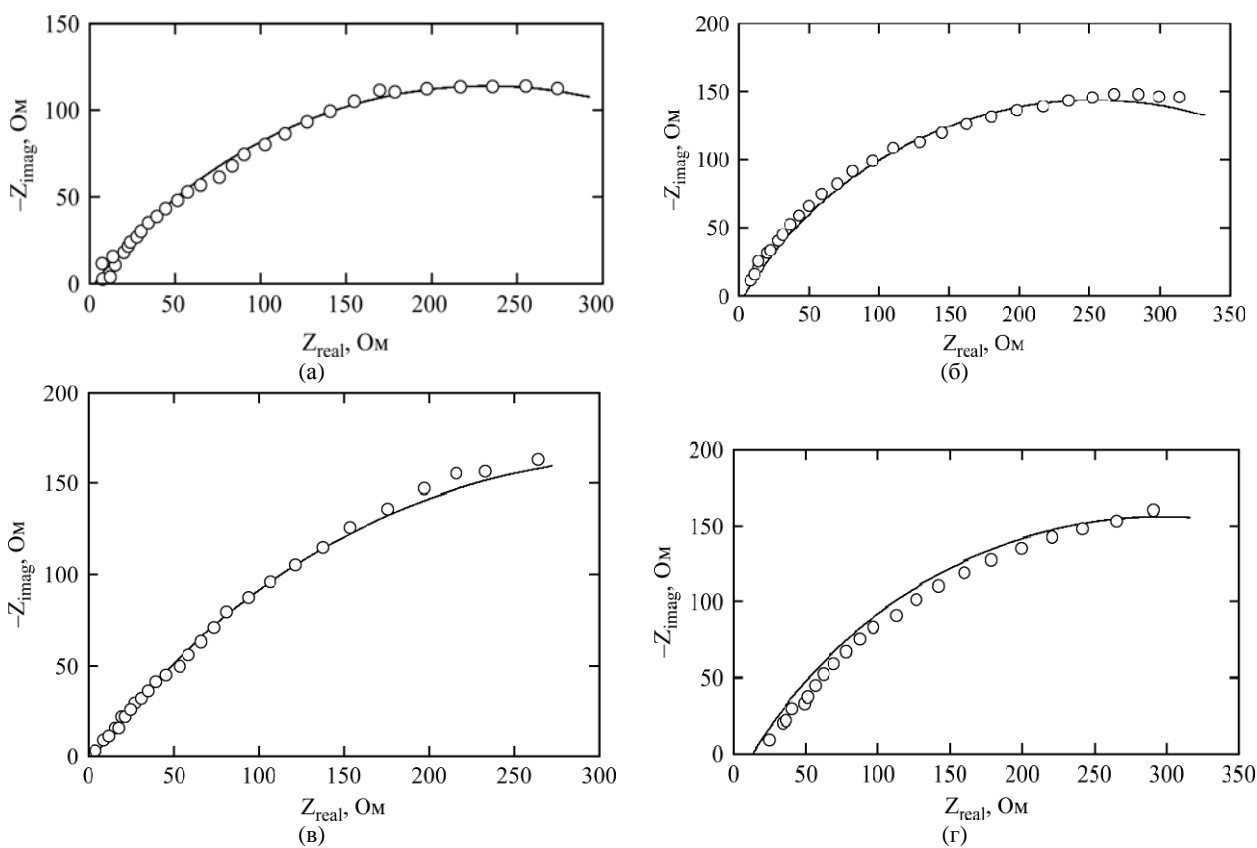


Рис. 8. Типичные диаграммы Найквиста Ni и Ni- TiO_2 композиционных покрытий, осажденных из электролита на основе НЭР при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и различном содержании TiO_2 в электролите ($\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$): (а) 0, (б) 2, (в) 10 и (г) 15. Измерения проведены при стационарном коррозионном потенциале в растворе 3% NaCl. Геометрическая площадь поверхности электрода 2 cm^2 . Точки обозначают измеренные (экспериментальные) значения импеданса, сплошные линии отображают результаты аппроксимации.

Для того, чтобы получить более детальную информацию о влиянии включения частиц TiO_2 (Degussa P 25) в никелевую матрицу на коррозионную стойкость осадков, был использован метод спектроскопии электродного импеданса (СЭИ). Измерения импеданса были проведены при стационарном коррозионном потенциале. Несколько типичных диаграмм Найквиста для

покрытий, осажденных из электролита на основе НЭР, показаны на рис. 8.

Все полученные диаграммы Найквиста имеют сходный вид: спектр импеданса представляет собой деформированную полуокружность, что свидетельствует о том, что электрохимический процесс контролируется стадией переноса заряда и происходит на неоднородной электрод-

ной поверхности. Такое поведение может быть описано так называемым элементом постоянной фазы (CPE) [38].

Рис. 9 представляет эквивалентную электрическую схему, принятую для интерпретации и анализа экспериментальных данных измерений импеданса. Эквивалентная схема включает поляризационное сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}), элемент постоянной фазы, характеризующий поверхность раздела «твердый электрод/раствор» (CPE) и омическое сопротивление раствора (R_s). Импеданс элемента постоянной фазы может быть выражен следующей формулой [39]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1}, \quad (2)$$

где Q – константа; $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; ω – угловая частота переменного тока; n – безразмерный эмпирический показатель степени, соответствующий фазовому отклонению и связанный с неоднородностью электродной поверхности.

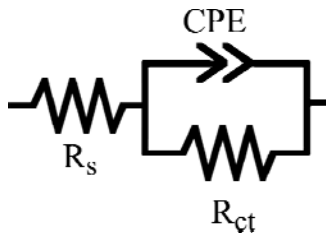


Рис. 9. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая импеданс поверхности твердый электрод/раствор.

Экспериментальные данные на рис. 8 отображены точками, а сплошные линии получены путем аппроксимации с использованием эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 9. Рассчитанные кинетические параметры сведены в табл. 2. Для сравнения также приведены импедансные характеристики коррозии стальной основы без покрытия.

Поляризационное сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}) может рассматриваться как параметр, однозначно характеризующий коррозионную устойчивость покрытия. Как следует из полученных данных, R_{ct} возрастает при повышении содержания TiO_2 в электролите и, следовательно, в композиционном осадке, что указывает на возрастание коррозионной устойчивости. Однако эта монотонная зависимость нарушается, когда содержание диоксида титана в электролите достигает $15 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$: при этой концентрации TiO_2 наблюдается определенное снижение R_{ct} . Таким образом, наиболее коррозионно-стойкие покрытия электроосаждаются из электролита, содержащего некоторое пороговое значение концентрации TiO_2 (приблизительно $10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$).

Что касается эмпирического показателя n в уравнении (2), то он в большей степени характеризует степень неоднородности электродной поверхности, нежели степень шероховатости поверхности (истинную площадь поверхности). Наши данные показывают, что наиболее неоднородная поверхность формируется при отмеченном выше пороговом значении концентрации TiO_2 в электролите. Это отвечает большому числу наночастиц, диспергированных в металлической матрице, что обеспечивает образование весьма коррозионно-стойкого материала. Как увеличение, так и уменьшение концентрации TiO_2 приводит к возрастанию значения n .

Величину Q в уравнении (2) часто связывают с площадью поверхности, доступной для электрохимической реакции [19]. Сопоставляя значения Q для никеля и никель/диоксидтитанового композита, осажденных из электролита на основе НЭР, можно прийти к выводу, что наибольшие значения Q отвечают наименьшим эмпирическим константам n .

В целом, полученные данные показывают, что введение наночастиц диоксида титана в электроосажденную металлическую матрицу приводит к повышению коррозионной устойчивости композиционных осадков по сравнению с чистым никелем. Мы полагаем, что улучшение коррозионной стабильности обусловлено не только образованием защитного физического барьера, который состоит из «инертных» частиц TiO_2 и частично блокирует электродную поверхность, но также и формированием коррозионных гальванических микроэлементов, в которых TiO_2 выступает катодом, а никель – анодом [40].

Фотокаталитическая активность композиционных покрытий Ni-TiO₂

Большое внимание в настоящее время вызывает использование гетерогенных фотокатализаторов (TiO_2/UV) для очистки сточных вод [41]. В этом контексте поиск удобных и эффективных носителей для TiO_2 катализатора является важной проблемой при разработке усовершенствованных окислительных процессов (advanced oxidation processes) [42]. Мы считаем, что электроосаждение композиционных покрытий, содержащих дисперсные частицы TiO_2 , является весьма перспективным способом разработки новых носителей для диоксида титана [33].

Фотокаталитические свойства частиц TiO_2 , иммобилизованных в Ni-TiO₂ композиционном гальваноосадке, были оценены в реакции фотохимического разложения красителя метиленового синего (МС) в воде по действием УФ-излучения [43]. Рис. 10 показывает кинетические кривые фотохимического разложения; как видно,

Таблица 2. Вычисленные значения параметров электродного импеданса коррозии стальной подложки, Ni и Ni-TiO₂ композиционных покрытий

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

они подчиняются кинетическим закономерностям реакций псевдопервого порядка. Очевидно, что наклон прямых, построенных в координатах «логарифм концентрации МС от времени», позволяет определить кажущиеся константы скорости процесса деколоризации (табл. 3).

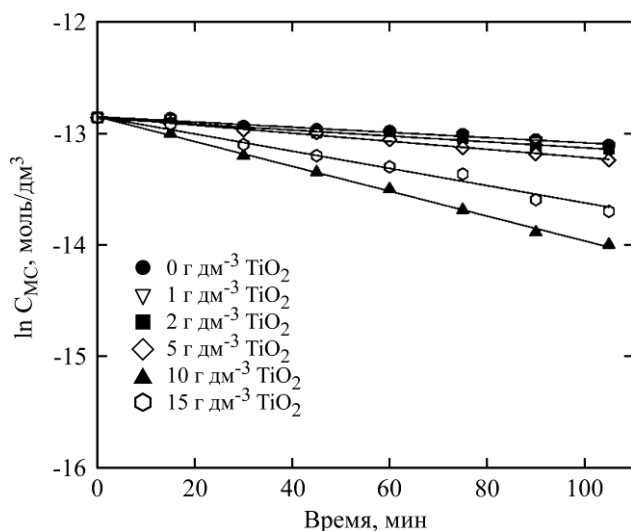


Рис. 10. Кинетические кривые разложения красителя МС в воде под действием УФ-излучения в отсутствие и в присутствии Ni-TiO₂ фотокатализатора. Данные представлены в полулогарифмических координатах реакций псевдопервого порядка. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см⁻² и различном содержании TiO₂ в электролите.

Рост концентрации диоксида титана в электролите, а значит, и в осажденном покрытии, прогнозируемо приводит к усилению фотокаталитической активности (увеличение кажущейся константы скорости) вследствие увеличения поверхностной концентрации фотокатализатора TiO₂. После достижения определенного порогового значения, соответствующего 10 г·дм⁻³ TiO₂ в электролите, фотокаталитическая активность снижается при 15 г·дм⁻³ TiO₂, что может быть связано с укрупнением поверхностных зерен и

частичной агломерацией частиц диоксида титана (см. выше).

Таблица 3. Вычисленные значения кажущейся константы скорости реакции разложения красителя метиленового синего под действием УФ-излучения. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см⁻²

Концентрация нанопорошка TiO ₂ в электролите, г·дм ⁻³	$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹
0 (без фотокатализатора, то есть фотолиз)	2,30
1	2,33
2	2,65
5	3,63
10	11,10
15	7,73

Следует отметить, что наблюдаются симбатные зависимости между исследованными функциональными свойствами покрытий (их микротвердостью, коррозионной стойкостью и фотокаталитической активностью) и содержанием TiO₂ в электролите. Все эти свойства достигают своих «наилучших значений» при определенном пороговом содержании нанопорошка TiO₂ в электролите осаждения (приблизительно 10 г·дм⁻³). Очевидно, что экстремальный характер этих зависимостей вызван двумя основными факторами. Первый из них обусловлен соответствующим увеличением количества TiO₂ в гальваноосадке. Второй может быть связан с наблюдаемыми изменениями в состоянии поверхности покрытия (морфология поверхности, шероховатость поверхности, размер зерен и т.п.).

ВЫВОДЫ

1. В данной работе впервые описано электроосаждение композита Ni-TiO₂ из низкотемпе-

ратурного эвтектического растворителя ethaline. Вследствие высокой вязкости и плотности коллоидные электролиты на основе НЭР обеспечивают высокую дисперсионную стабильность в сравнении с «обычными» водными системами. Это является одним из важнейших преимуществ коллоидных электролитов, содержащих низкотемпературные эвтектические растворители.

2. Содержание дисперсной фазы диоксида титана в осадке зависит от концентрации TiO_2 в электролите, применяемой плотности тока и скорости перемешивания; оно может достигать 2,35 (масс.%)%.

3. Композиционные гальваноосадки Ni-TiO_2 обладают нанокристаллической структурой. Введение частиц диоксида титана в никелевую матрицу влияет на размер зерен и морфологию поверхности, что может быть вызвано изменениями в кинетике стадий нуклеации и роста зародышей.

4. Соосаждение частиц TiO_2 с никелем приводит к существенному улучшению функциональных свойств покрытий. Микротвердость и коррозионная стойкость в агрессивной среде у композитов выше, чем в случае чистого никеля. Инкорпорация частиц диоксида титана в никелевую матрицу придает поверхности осадка фотокаталитическую активность по отношению к фотохимической реакции разрушения органических красителей.

5. Увеличение содержания TiO_2 в композиционном осадке повышает микротвердость, коррозионную устойчивость и фотокаталитическую активность. Однако после превышения определенного порогового значения содержания диоксида титана все эти свойства начинают несколько ослабляться, вероятно, вследствие более дефектной и менее однородной морфологии поверхности покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- Low C.T.J., Wills R.G.A. and Walsh F.C. *Surf Coat Technol.* 2006, **201**, 371–383.
- Walsh F.C. and Ponce de Leon C. *Trans Inst Met Finish.* 2014, **92**, 83–98.
- Ahmad Y.H. and Mohamed A.M.A. *Int J Electrochem Sci.* 2014, **9**, 1942–1963.
- Li R., Hou Y., Liu B., Wang D. et al. *Electrochim Acta.* 2016, **222**, 1272–1280.
- Dehghani S., Amini R. and Alizadeh M. *Surf Coat Technol.* 2016, **304**, 502–511.
- Eroglu D. and West A.C. *J Electrochem Soc.* 2013, **160**, D354–D360.
- Lapinski J., Pletcher D. and Walsh F.C. *Surf Coat Technol.* 2011, **205**, 5205–5209.
- Zhang Z., Wu X., Jiang C. and Ma N. *Surf Eng.* 2014, **30**, 21–25.
- Thiemig D. and Bund A. *Surf Coat Technol.* 2008, **202**, 2976–2984.
- Chen W. and Gao W. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 6865–6871.
- Chen W., He Y. and Gao W. *Surf Coat Technol.* 2010, **204**, 2487–2492.
- Spanou S., Kontos A.I., Siokou A., Kontos A.G. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **105**, 324–332.
- Mohajeri S., Dolati A. and Ghorbani M. *Int J Electrochem Sci.* 2017, **12**, 5121–5141.
- Abdel Aal A. and Hassan H.B. *J Alloys Compd.* 2009, **477**, 652–656.
- Mohajeri S., Dolati A. and Ghorbani M. *Surf Coat Technol.* 2015, **262**, 173–183.
- Mohan Reddy R., Praveen B.M. and Praveen Kumar C.M. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**, 179–185.
- Mohan Reddy R., Praveen B.M., Praveen Kumar C.M. and Venkatesha T.V. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**, 258–264.
- Chen X. and Mao S.S. *Chem Rev.* 2007, **107**, 2891–2959.
- Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A. and Protsenko V.S. *Int J Hydrogen Energy.* 2016, **41**, 7363–7372.
- Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S. and Danilov F.I. *Prot Met Phys Chem Surf.* 2016, **52**, 532–537.
- Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**, 65–75.
- Abbott A.P., Ryder K.S. and König U. *Trans Inst Met Finish.* 2008, **86**, 196–204.
- Smith E.L., Abbott A.P. and Ryder K.S. *Chem Rev.* 2014, **114**, 11060–11082.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. et al. *Chem Commun.* 2003, (1), 70–71.
- Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L. et al. *J Am Chem Soc.* 2004, **126**, 9142–9147.
- Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., Ryder K.S. et al. *Phys Chem Chem Phys.* 2012, **14**, 2443–2449.
- Li R., Hou Y. and Liang J. *Appl Surf Sci.* 2016, **367**, 449–458.
- Li R., Chu Q. and Liang J. *RSC Adv.* 2015, **5**, 44933–44942.
- Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K.J. et al. *Phys Chem Chem Phys.* 2009, **11**, 4269–4277.
- Pereira N.M., Brincoveanu O., Pantazi A.G., Pereira C.M. et al. *Surf Coat Technol.* 2017, **324**, 451–462.
- Abbott A.P., Ballantyne A., Harris R.C., Juma J.A. et al. *Electrochim Acta.* 2015, **176**, 718–726.
- Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. and Danilov F.I. *Electrochim Acta.* 2017, **245**, 133–145.
- Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Kityk A.A. et al. *J Environ Chem Eng.* 2017, **5**, 136–146.

34. Fransaer J., Celis J.P. and Roos J.R. *J Electrochem Soc.* 1992, **139**, 413–425.
35. Maurin G. and Lavanant A. *J Appl Electrochem.* 1995, **25**, 1113–1121.
36. Guglielmi N. *J Electrochem Soc.* 1972, **119**, 1009–1012.
37. Hou F., Wang W. and Guo H. *Appl Surf Sci.* 2006, **252**, 3812–3817.
38. Mulder W.H. and Sluyters J.H. *Electrochim Acta.* 1988, **33**, 303–310.
39. Rammelt U. and Reinhard G. *Electrochim Acta.* 1990, **35**, 1045–1049.
40. Ranganatha S., Venkatesha T.V. and Vathsala K. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**, 7377–7383.
41. Ahmad R., Ahmad Z., Khan A.U., Mastoi N.R. et al. *J Environ Chem Eng.* 2016, **4**, 4143–4164.
42. Shan A.Y., Ghazi T.I.M. and Rashid S.A. *Appl Catal A.* 2010, **389**, 1–8.
43. Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E. et al. *Appl Catal B.* 2001, **31**, 145–157.

Поступила 16.03.18

После доработки 17.04.18

Summary

Deep eutectic solvents (DESs) are nowadays considered to be very promising analogues of room temperature ionic liquids. DESs can make a significant contribution to the development of novel efficient, economic, and environmentally friendly processes, particularly in surface engineering and electroplating. The electrodeposition of Ni–TiO₂ composite coatings from an electrolyte based on a deep eutectic solvent, ethaline, has been studied in this work. Titania particles were introduced into the plating bath in the form of Degussa P 25 nano-powder. The content of titania in electro-deposited composite coatings was shown to depend on the stirring rate, the current density, and the TiO₂ concentration in the electrolyte; it can reach ~ 2.35 wt.%. Both the microstructure and the surface morphology of the obtained composite layers were characterised. The formation of the nanocrystalline nickel matrix was detected. The introduction of TiO₂ particles into nickel-based coatings resulted in an increase in the microhardness of deposits. The data obtained by electrochemical impedance spectra technique revealed an improvement in the corrosion resistance of coatings due to titania particles incorporation into deposits. The Ni–TiO₂ composite coatings manifested a photocatalytic activity towards the reaction of photochemical degradation of methylene blue organic dye in water solution.

Keywords: electrodeposition, nickel, titania, composite coating, deep eutectic solvent.