

Л.С. Боброва, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ЕВТЕКТИЧНІ СУМІШІ, ЩО МІСТЯТЬ ІОНИ ХРОМУ(III). ВПЛИВ ВМІСТУ ВОДИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМУ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

У роботі досліджено вплив вмісту добавки води до низькотемпературного евтектичного розчинника, що містить евтектичну суміш ChCl (холін хлорид) та $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (у молярному співвідношенні 1:2, відповідно), на деякі фізико-хімічні та електрохімічні властивості утворюваних систем. Виміряні густина, в'язкість та питома електропровідність цих рідких сумішей (іонних рідин) в інтервалі температур 25–80°C. Показано, що для зазначеної рідкої евтектичної суміші (без додатково введеної води) притаманні вельми висока в'язкість та надзвичайно низька електропровідність (навіть за підвищених температур), що ставить під сумнів можливість практичного використання таких систем для електроосадження хромових покриттів. Встановлено, що введення додаткової води сприяє суттєвому підвищенню електропровідності, а також зниженню в'язкості і густини сумішей $\text{ChCl} + 2\text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$, де $x=6, 9, 12, 15, 18$. Розраховано відповідні величини енергій активації електропровідності та в'язкої течії, що знижуються при зростанні кількості доданої води. Отримані результати інтерпретовані у рамках «діркової» теорії перенесення іонів у іонних рідинах (hole theory). Показано, що у системах з вмістом води, що відповідає $x=12$ та 15, можливе електрохімічне осадження рівномірних, добре зчеплених з основою хромових покриттів з відносно високим виходом за струмом (20–70%).

Ключові слова: низькотемпературні евтектичні розчинники, хром, холін хлорид, електроосадження, гальванопокриття.

Вступ

Протягом останнього десятиріччя значну увагу привернули до себе процеси електроосадження металічних покриттів з використанням фізико-хімічних систем на основі так званих низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР, deep eutectic solvents – DES) [1,2]. НЕР становлять собою особливий різновид іонних рідин; вони містять у своєму складі відносно великі за розміром і несиметричні за будовою іони з невеликою енергією взаємодії, і, як наслідок, характеризуються низькою температурою плавлення [3]. НЕР одержують, як правило, при змішуванні у евтектичному співвідношенні солі четвертинної амонієвої основи (наприклад, холіну хлориду $[\text{ChCl}, \text{НОС}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$) і так званого донора водневого зв'язку (карбамід, етиленгліколь, гліцерин, карбонові кислоти тощо) [1–3]. Для НЕР характерна низка привабливих властивостей: доступність і дешевизна вихідних компонентів, простота приготування, низька токсичність, можливість легкої біодеструкції,

незаймистість, низький тиск насиченої пари. Вважається, що завдяки комплексу цих властивостей НЕР є перспективною альтернативою як традиційним водним системам, так і системам на основі органічних розчинників [4]. Одним з потенційних напрямів використання фізико-хімічних систем на основі НЕР є розробка екологічно привабливих і високоефективних процесів електроосадження металів [5].

Серед великої номенклатури металів і їх сплавів, які можливо осаджувати за допомогою НЕР, особливе місце займає хром [1–3,5]. Слід зазначити, що хоч електроосадженню хрому з розчинів його тривалентних солей присвячена значна кількість досліджень, все ж водні електроліти для електроосадження хромових покриттів є відносно нестабільними, а характеристики процесу залишаються далекими від досконалості [6]. В цьому контексті використання електрохімічних систем на основі НЕР для створення нових електролітів для осадження хромових покриттів є перспективним і привабли-

вим. Еббот зі співавторами [1,7] встановили принципову можливість електроосадження хрому з систем, що містять евтектичну суміш ChCl та $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (у молярному співвідношенні 1:2, відповідно). Була також показана можливість осадження хрому з низькотемпературного розплаву, що містить евтектичну суміш карбаміду та гексагідрату хлориду хрому(III) [8].

Втім, наведені в літературі дані щодо фізико-хімічних властивостей низькотемпературних евтектик для осадження хромових покриттів і впливу на процес електроосадження умов електролізу вкрай обмежені, а деякі аспекти фізико-хімічних та електрохімічних властивостей цих систем залишаються практично нез'ясованими. Так, наприклад, встановлено [9], що комплекс властивостей НЕР може бути суттєво поліпшений за рахунок введення до їх складу добавок води. Позитивний вплив добавок води до низькотемпературних евтектик на електроосадження хрому відзначено у роботах [10,11]. Однак, в цих дослідженнях не було з'ясовано характер впливу концентрації води та температури на фізико-хімічні властивості електрохімічних систем і вихід за струмом хрому. Висвітленню цього питання присвячена дана робота.

Методика експерименту

НЕР готували шляхом перемішування хлориду холіну і $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурі приблизно 70°C протягом години до утворення гомогенної зеленої рідини. В деяких експериментах до суміші додавали необхідну кількість води і ретельно перемішували.

Густину вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл, в'язкість – віскозиметром ВПЖ-1. Електропровідність визначали за допомогою реохордного містка Кольрауша Р-38 (частота змінного струму 500 Гц, стала скляної посудини для вимірювання опору, визначена за $0,02$ н. розчином KCl , дорівнювала $44,24 \text{ м}^{-1}$). Термостатування виконували за допомогою термостату Flüssigkeitsthermostate Baureihe U/UN8 ($\pm 0,01^\circ\text{C}$).

Електроосадження хрому у гальваностатичному режимі здійснювали протягом 20 хв у термостатованій скляній комірці на мідній фользі, яка перед цим знежирювалася водною суспензією карборунду (1 мкм), декапувалася у розчині хлороводневої кислоти та ретельно промивалася дистильованою водою. Як анод використовували платинову сітку (без розділення катодного та анодного просторів). Вихід за струмом реакції електроосадження хрому обчислювали на підставі гравіметричних вимірювань (за

збільшенням маси катода).

Результати та обговорення

Вимірювання температурних залежностей деяких ключових для практичного використання фізико-хімічних властивостей (густини, в'язкості, електропровідності) були виконані в інтервалі температур від 25 до 80°C для рідкої суміші евтектичного складу $\text{ChCl}/2\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, запропонованої в попередніх роботах Еббота зі співавторами [1,7]. Як і слід було очікувати, підвищення температури системи приводить до зменшення густини і в'язкості та до підвищення питомої електропровідності (рис. 1).

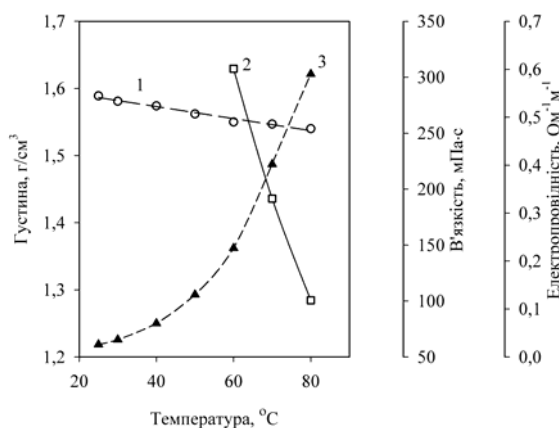


Рис. 1. Вплив температури на густину (1), в'язкість (2) та питому електропровідність (3) рідкої евтектичної суміші, що містить $\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2)

Обговорюючи отримані дані, доцільно акцентувати увагу на кількох наступних обставинах. По-перше, порівняння вимірних нами значень із наведеними у літературі [7,11] показує їх добрий збіг¹.

По-друге, можна відзначити дуже високу в'язкість дослідженої системи, яка навіть за найвищої із застосованих температур (80°C) більш, ніж на три порядки, перевищує значення, притаманні для «звичайних» водних систем. З цієї причини нам навіть не вдалося з задовільною точністю виміряти за допомогою капілярного віскозиметра величини в'язкості при температурах, нижчих за 60°C , і з цієї причини відповідні дані у статті не наводяться.

По-третє, привертає увагу вельми низька електропровідність даного НЕР, що, очевидно, буде призводити до неприпустимо високих значень омичної складової напруги на електролізері при спробах практичного використання такої системи для електроосадження хрому. З цієї точки зору становить інтерес оцінювання омичної

¹ Порівняння вдається провести тільки для окремих отриманих величин, оскільки у цитованій літературі наводяться фізико-хімічні характеристики тільки для певних, довільно обраних температур. Так, наприклад, у роботі [11] вимірювання електропровідності проведено лише за температури 60°C .

складову за допомогою рівняння закону Ома, записаного у наступному вигляді:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{i}{\chi}, \quad (1)$$

де $\frac{d\phi}{dx}$ – градієнт потенціалу, i – густина струму, χ – питома електропровідність.

Якщо підставити у рівняння (1) значення $i=1000$ А/м², що близьке до «типових» при хромуванні величин [6], а також найбільше з експериментально визначених значення електропровідності (0,590 Ом⁻¹м⁻¹ при 80°C), то отримуємо

$$\frac{d\phi}{dx} \approx 1695 \text{ В/м.}$$

Якщо тепер прийняти значення міжелектродної відстані ~5 см, то падіння напруги за рахунок омичної складової в такому випадку буде становити ~85 В. Очевидно, що такі величини практично не можна реалізувати за допомогою стандартних джерел струму як у лабораторних умовах, так і в умовах реального виробництва. Навіть, якщо використати для проведення електролізу спеціальні джерела струму з високою вихідною напругою, інтенсивне тепловиділення за рахунок джоулевого тепла буде призводити до локального неконтрольованого перегрівання електроліту, що негативно відіб'ється на процесі електроосадження металу. Отже, на наш погляд, низькотемпературні евтектики, запропоновані раніше у низці досліджень [1,7], мають сумнівні перспективи з огляду їх безпосереднього застосування для електроосадження хромових покриттів.

Як показано нами раніше [9], зазначені недоліки можуть бути успішно подолані шляхом введення у рідкі системи на основі НЕР певної кількості добавок води. Тому ми дослідили вплив води на фізико-хімічні властивості іонних рідин та електроосадження з них хрому при наступних молярних співвідношеннях компонентів у рідкій суміші: $\text{CrCl}_2/2\text{CrCl}_3/x\text{H}_2\text{O}$ (де $x=6, 9, 12, 15$ і 18). При цьому значення $x=6$ відповідає описаній вище евтектичній суміші (тобто без введення додаткової води).

Як впливає з експериментальних даних (табл. 1–3), додавання води сприяє зниженню густини та в'язкості, а також приводить до збільшення електропровідності досліджуваних сумішей. Ці результати аналогічні тим, що були отримані раніше для систем на основі НЕР, що містять хлорид нікелю(II) [9].

Таблиця 1

Вплив температури на густину рідкої суміші $\text{CrCl}_2+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Густина, г/см ³				
	x=6	x=9	x=12	x=15	x=18
25	1,589	1,522	1,400	1,363	1,316
30	1,581	1,520	1,400	1,362	1,315
40	1,574	1,513	1,396	1,359	1,313
50	1,562	1,505	1,391	1,354	1,306
60	1,550	1,499	1,385	1,350	1,303
70	1,547	1,497	1,379	1,345	1,298
80	1,540	1,494	1,374	1,340	1,293

Таблиця 2

Вплив температури на в'язкість рідкої суміші $\text{CrCl}_2+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	В'язкості, мПа·с				
	x=6	x=9	x=12	x=15	x=18
25	–	223,34	83,34	32,10	21,98
30	–	191,71	68,08	27,04	18,67
40	–	131,74	47,89	18,23	12,05
50	–	63,80	31,08	13,21	9,16
60	307,60	30,76	22,10	8,82	6,58
70	191,55	19,83	15,42	6,45	4,46
80	100,70	11,46	11,01	4,72	3,26

Таблиця 3

Вплив температури на електропровідність рідкої суміші $\text{CrCl}_2+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Питома електропровідність, Ом ⁻¹ м ⁻¹				
	x=6	x=9	x=12	x=15	x=18
25	0,026	0,192	1,670	3,124	4,367
30	0,036	0,260	1,988	3,687	5,008
40	0,070	0,425	2,765	4,916	6,320
50	0,130	0,670	3,687	6,320	7,860
60	0,227	1,015	4,886	8,044	9,796
70	0,402	1,536	6,320	10,533	11,642
80	0,590	2,212	8,044	12,640	14,367

Для інтерпретації отриманих залежностей врахуємо, що перенесення мікрочастинок (іонів) в іонних рідинах і низькотемпературних евтектичних розплавах відбувається за механізмом, аналогічним притаманному дірковим напівпровідникам, і описується так званою дірковою теорією (hole theory) [2]. Згідно з цими уявленнями у розплавлених іонних середовищах існують певні пустоти (вакансії або дірки), що виникають через термічні флуктуації локальної густини. Іон може рухатися лише у тому випадку, коли поруч нього у середовищі з'явиться дірка відповідного розміру. Логічно припустити, що при введенні до системи додаткової води, як і при зростанні температури, середньостатисти-

чний розмір дірок та/або їх концентрація збільшуються, що очевидно полегшує пересування мікрочастинок у іонній рідині й відповідним чином відбивається на зниженні в'язкості і зростанні питомої електропровідності. Зниження густини системи при підвищенні вмісту води та підвищенні температури також свідчить про менш щільне розташування мікрочастинок і розмивання зв'язків у іонному середовищі, що, очевидно, сприятиме збільшенню середньостатистичного радіуса вакансій. Більш детально це питання буде висвітлюватися в наших подальших дослідженнях.

Слід зазначити, що температурні залежності в'язкості та питомої електропровідності досліджуваних іонних рідин добре підкорюються рівнянню Арреніуса у лінійній інтегральній формі:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT}; \quad (2)$$

$$\ln \chi = \ln \chi_0 - \frac{E_\chi}{RT}, \quad (3)$$

де η – динамічна в'язкість; χ – питома електропровідність; η_0 та χ_0 – певні константи; E_η – енергія активації в'язкої течії; E_χ – енергія активації електропровідності.

Розраховані величини енергій активації наведені у табл. 4. Збільшення вмісту води приводить до помітного зниження як енергії активації в'язкої течії, так і енергії активації електропровідності. Аналогічне явище спостерігалось раніше для НЕР, що містять солі нікелю(II) [9]. Очевидно, що нижчі енергії активації (менший енергетичний бар'єр) відповідають зростанню рухливості частинок у іонній рідині.

Таблиця 4

Енергії активації в'язкої течії та електропровідності для рідкої суміші, що містить $\text{ChCl}+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$

x	E_η , кДж/молі	E_χ , кДж/молі
6	54,47	50,58
9	49,10	38,58
12	32,27	24,97
15	30,73	22,29
18	30,21	18,72

Важливо відзначити, що вже при $x=9$ та $x=12$ величини електропровідності сягають значень, які стають прийнятними для практичного електролізу (омічна складова напруги в залежності від геометрії комірки, застосованої густини струму та температури не перевищуватиме 10–20 В).

Для з'ясування можливості електроосадження хромових гальваноосадів з електрохімічних систем $\text{ChCl}+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$ були виконані вимірювання виходу за струмом в умовах гальваностатичного електролізу (рис. 2). Відзначимо, що визначення виходу за струмом у системі без додаткової води ($x=6$) здійснене лише за найбільшої із використаних температур (60°C).

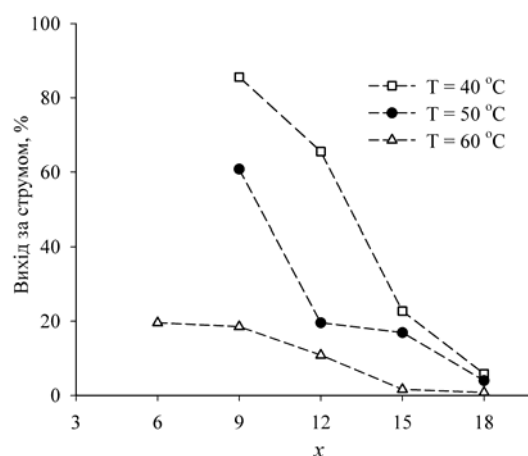


Рис. 2. Залежність виходу за струмом реакції електроосадження хрому від вмісту води у рідкій евтектичній суміші $\text{ChCl}+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$ за різних температур

Як видно, зростання вмісту води у системі має своїм наслідком суттєве зниження виходу за струмом реакції електроосадження хрому. Логічно пов'язати такий характер залежності із підвищенням швидкості парціального процесу електровиділення водню, на який, як відомо [6], у водних електролітах витрачається переважна частка електрики і тому вихід за струмом реакції осадження хрому у «традиційних» (водних) системах не перевищує 10–15%. Введення додаткової води збільшує концентрацію донорів протонів у системі, що призводить до спостереженого різкого падіння виходу за струмом процесу електроосадження металевих покриттів.

Слід також відзначити, що вихід за струмом реакції осадження хрому знижується при підвищенні температури, що є типовим для цього процесу [12]. Одержані хромові покриття були рівномірними, щільно зціпленими з підкладкою і мали сірий колір, що збігається із даними, отриманими раніше Ебботом та співавторами [1,7]. Візуальні спостереження свідчать про те, що збільшення вмісту води приводить до осадження хромових покриттів з більш світлим відтінком. Підкреслимо також, що виконаний хімічний аналіз підтвердив, що осадки, які осаджуються із електрохімічної системи $\text{ChCl}+2\text{CrCl}_3+x\text{H}_2\text{O}$, не менше, ніж на 99%, складаються із металевих

хрому.

Висновки

Таким чином, отримані в роботі результати ставлять під сумнів можливість практичного використання рідких евтектичних сумішей, що містять хлорид хрому(III) гексагідрат і хлорид холіну, у тих співвідношеннях, які раніше було запропоновано у низці публікацій [1,7]. Справді, для таких систем притаманні надзвичайно високі значення в'язкості та дуже низька електропровідність, що робить практично неможливим виконання електроосадження хрому як у лабораторних, так і в промислових умовах.

Втім, як і у випадку НЕР, що містять іони нікелю [9], додавання води до цих систем дозволяє суттєво підвищити їх електропровідність і знизити в'язкість до величин, придатних для практичного електролізу. Однак, за дуже високого вмісту води у системах ($x=18$) суттєво знижується вихід за струмом реакції електроосадження хрому. Тому для осадження рівномірних, добре зчеплених з основою хромових покриттів з високим виходом за струмом (20–70%) доцільно використовувати системи з певним «проміжним» вмістом води ($x=12$ або 15).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2008. – Vol.86. – P.196-204.
2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.
3. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century / Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2014. – Vol.2. – P.1063-1071.
4. The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? / K. Haerens, E. Mattheijs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen // *J. Environ. Manag.* – 2009. – Vol.90. – P.3245-3252.
5. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol.8. – P.4265-4279.
6. Protsenko V., Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol.54. – P.5666-5672.
7. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts / A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed // *Chem. A Europ. J.* – 2004. – Vol.10. – P.3769-3774.
8. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea / Abbott A.P., Al-Barzinjy A.A., Abbott P.D., Frish G., Harris R.C., Hartley J., Ryder K.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol.16. – P.9047-9055.

9. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride / V.S. Protsenko, A.A. Kityk, D.A. Shaiderov, F.I. Danilov // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol.212. – P.716-722.

10. Ferreira E.S.C., Pereira C.M., Silva A.F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol.707. – P.52-58.

11. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride / McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F. // *J. Phys. Chem. B* – 2015. – Vol.119. – P.6018-6023.

12. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol.520. – P.380-383.

Надійшла до редакції 10.06.2016

DEEP EUTECTIC MIXTURES CONTAINING Cr(III) IONS. EFFECT OF WATER CONTENT ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTES AND CHROMIUM ELECTRODEPOSITION

L.S. Bobrova, V.S. Protsenko, F.I. Danilov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The paper reports the results of our experimental study on the effect of water content in a deep eutectic solvents containing a eutectic mixture of choline chloride (ChCl) and $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the molar ratio of 1:2, respectively, on some physicochemical properties of liquid mixtures and electrochemical characteristics of the systems obtained. The density, viscosity and electrical conductivity of these liquid mixtures (i.e. ionic liquids) are measured in the temperature range of 25 to 80°C. It has been stated that the eutectic mixture under consideration (i.e. without extra water) is distinguished by an extremely high viscosity and a very low conductivity; thus, the practical use of this system for chromium electrodeposition has been called into question. The introduction of extra water is shown to promote a substantial increase in electrical conductivity and a decrease in viscosity and density of the mixtures $\text{ChCl} + 2\text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$, where $x=6, 9, 12, 15$, and 18. The activation energies of conductivity and viscous flow are calculated; they diminish with extra water content. The obtained results are interpreted within the framework of the hole theory. The liquid systems with the water content corresponding to $x=12$ or 15 allow electrodepositing uniform and well adherent chromium electrodeposits with a relatively high current efficiency (20–70%).

Keywords: deep eutectic solvents; chromium; choline chloride; electrodeposition; electrodeposits.

REFERENCES

1. Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, pp. 196-204.
2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.
3. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 1063-1071.
4. Haerens K., Mattheijs E., Chmielarz A., Van der Bruggen B. The use of ionic liquids based on choline chloride for metal

deposition: A green alternative? *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 3245-3252.

5. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 4265-4279.

6. Protsenko V., Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 5666-5672.

7. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry – A European Journal*, 2004, vol. 10, pp. 3769-3774.

8. Abbott A.P., Al-Barzinjy A.A., Abbott P.D., Frish G., Harris R.C., Hartley J., Ryder K.S. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, pp. 9047-9055.

9. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 716-722.

10. Ferreira E.S.C., Pereira C.M., Silva A.F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 707, pp. 52-58.

11. McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, vol. 119, pp. 6018-6023.

12. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, pp. 380-383.