

УДК 621.357

*Ф.Й. Данилов, В.С. Проценко, А.А. Кітик, Д.А. Богданов, О.С. Баскевич***ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИТИВ НІКЕЛЬ–ДІОКСИД ТИТАНУ З ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА ETHALINE****ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпро**

Досліджено електроосадження композиційних покриттів нікель–титан діоксид з електроліту на основі іонної рідини, що містить евтектичну суміш холіну хлориду та етиленгліколю. Визначено вплив концентрації нанопорошку  $TiO_2$  в електроліті на в'язкість утвореної колоїдної системи. Суттєво більша в'язкість досліджених електролітів у порівнянні зі «звичайними» водними суспензійними електролітами забезпечує вельми високу агрегативну та седиментаційну стійкість колоїдних систем. Встановлено характер впливу деяких умов електролізу (концентрація  $TiO_2$ , швидкість перемішування, густина струму) на вміст дисперсної фази у композиті. Охарактеризовано морфологію поверхні осаджених композиційних осадів і показано, що електроосаджена нікелева матриця має нанокристалічну структуру. Встановлено, що за певних концентрацій дисперсної фази у колоїдному електроліті суттєво зростають мікротвердість та внутрішні напруження композиційних покриттів (у порівнянні з «чистим» нікелевим покриттям). На прикладі реакції фотохімічної деструкції органічного барвника метилового оранжевого доведена фотокаталітична активність електроосаджених покриттів Ni– $TiO_2$ .

**Ключові слова:** електроосадження, дисперсна система, композиційне покриття, нікель, титан діоксид, властивості.

**Вступ**

Композиційні електроосаджені покриття (КЕП) знаходять надзвичайно широке використання у сучасній промисловості [1]. Електроосадження КЕП дозволяє суттєво підвищити мікротвердість, зносостійкість, корозійну стійкість у порівнянні з «чистою» металевою матрицею, а також, у певних випадках, надати поверхні нові і корисні функціональні властивості (каталітичні, фотокаталітичні, електрокаталітичні тощо) [1–3]. Одним з перспективних напрямів, з яким пов'язують подальший прогрес у електрохімічному синтезі КЕП, є використання електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DESs) [4–7]. DESs вважаються представниками нового покоління іонних рідин і є евтектичними сумішами певних органічних та (або) неорганічних компонентів [8]. Використання низькотемпературних евтектичних розчинників замість «звичайних» водних розчинів, або систем на основі органічних розчинників при осадженні композиційних покриттів дозво-

ляє суттєво підвищити агрегативну і седиментаційну стійкість колоїдних розчинів, позитивно вплинути на кінетику електрохімічного співосадження та на низку фізико-хімічних властивостей одержуваних КЕП [4]. Наразі дослідження у цьому напрямі тільки розпочаті і відомості про основні закономірності процесів синтезу КЕП з електролітів на основі DES вкрай обмежені.

Дана робота присвячена висвітленню деяких аспектів електрохімічного осадження композитів нікель– $TiO_2$  з низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline, що являє собою евтектичну суміш холіну хлориду та етиленгліколю [8].

**Методика експерименту**

Низькотемпературний евтектичний розчинник ethaline та електроліт нікелювання на його основі готували за методикою, що детально описана у попередніх публікаціях [9–12]. Іони нікелю(II) до ethaline вводили у вигляді солі  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . Дисперсну фазу  $TiO_2$  вводили до електроліту у вигляді нанопорошку Degussa P25. Склад електроліту та режими електроосадження

наведені у табл. 1. Після введення певної наважки нанопорошку  $\text{TiO}_2$  до електроліту для забезпечення рівномірного розподілу частинок в об'ємі дисперсійного середовища здійснювали ультразвукове оброблення системи за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А (тривалість оброблення 1 год, частота 22,4 кГц, питома потужність 340 Вт/м<sup>3</sup>). Вимірювання в'язкості суспензійного електроліту та седиментаційний аналіз дисперсності проводили за методами, описаними раніше [10,11,13].

Таблиця 1

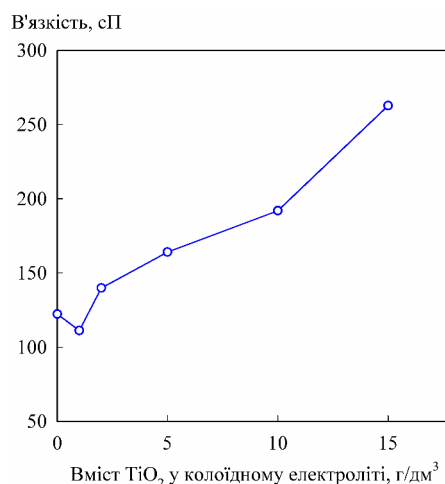
## Склад електроліту та режими електроосадження КЕП

Параметр	Значення або інтервали варіювання
Концентрація $\text{NiCl}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	1
Концентрація $\text{TiO}_2$ , г/дм <sup>3</sup>	1–15
Густина струму, мА/см <sup>2</sup>	1–15
Температура, °С	25
Швидкість перемішування, об./хв	0–800

Електроосадження композиту проводили на золотій пластині, розміщеній у пластиковій касеті. Перед електроосадженням поверхню електрода полірували та знежирювали. Після електроосадження композиційне покриття розчиняли у суміші  $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$  (1:1) і виконували хімічний аналіз на вміст іонів нікелю. На підставі вимірювання приросту маси катода, розраховували вміст дисперсної фази у КЕП. Для контролю виконували аналіз складу покриття методом рентгенівського флуоресцентного аналізу (спектрометр СПРУТ). Збіг результатів аналізу складу покриттів, одержаних цими двома незалежними методами, задовільний. Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою рентгенівського спектрометра ДРОН-3.0 у монохроматизованому  $\text{Co-K}_\alpha$  випромінюванні. Морфологію поверхні вивчали методом сканівної електронної мікроскопії (електронний мікроскоп Zeiss EVO 40XVP). Мікротвердість покриттів визначали за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні 100 г і товщині осаду приблизно 20 мкм. Внутрішні напруження визначали стандартним методом гнучкого катода (при цьому осади здійснювали на пластинці з мідної фольги). Фотокаталітичні властивості одержаних покриттів оцінювали за допомогою приладу, конструкція якого була описана раніше [14], вивчаючи кінетику фотохімічної деструкції барвника метилового оранжевого під дією УФ-випромінювання (180–275 нм).

**Результати та обговорення**

Рис. 1 ілюструє вплив концентрації частинок нанопорошку Degussa P25 на в'язкість отримуваної колоїдної системи. Як видно, ця залежність має немонотонний характер. При відносно невеликій концентрації  $\text{TiO}_2$  у системі (приблизно 1 г/дм<sup>3</sup>) в'язкість дещо знижується у порівнянні з «чистим» ethaline. При подальшому зростанні концентрації частинок діоксиду титану спостерігається помітне збільшення в'язкості.

Рис. 1. В'язкість колоїдного електроліту на основі ethaline в залежності від концентрації частинок  $\text{TiO}_2$ 

Зростання в'язкості вільнодисперсної колоїдної системи при підвищенні концентрації частинок дисперсної фази є тривіальним явищем і у першому наближенні описується відомим рівнянням Ейнштейна:

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

де  $\eta$  – динамічна в'язкість колоїдної системи,  $\eta_0$  – в'язкість «чистого» дисперсійного середовища,  $\varphi$  – об'ємна частка дисперсної фази.

У той же час, зниження динамічної в'язкості за невеликих концентрацій дисперсної фази є неочікуваним і не може бути пояснене рівнянням Ейнштейна. Слід зазначити, що Ебботт зі співавторами [5] раніше спостерігали схоже явище. Ці автори знайшли, що в'язкість електроліту міднення на основі ethaline знижується при додаванні певної, відносно невеликої кількості частинок силіцій карбїду. Було зроблено припущення, що у цьому випадку часточ-

ки дисперсної фази відіграють роль локальних мікромішалок, які при своєму русі інтенсивно перемішують рідину і, тим самим, знижують в'язкість. Ми вважаємо, що таке пояснення може бути застосованим для інтерпретації експериментальних даних стосовно в'язкості і у випадку системи, що розглядається у даній роботі.

З отриманих даних очевидно впливає, що в'язкість колоїдної системи на основі ethaline більше, ніж на два порядки перевищує в'язкість аналогічних водних систем (для водних електродитів за температур, близьких до кімнатної, в'язкість  $\sim 1$  сП). Це повинно суттєво впливати на седиментаційну стійкість дисперсної системи, що оцінюється за величиною константи седиментації, яку знаходять за рівнянням:

$$S = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}, \quad (2)$$

де  $S$  – константа седиментації,  $r$  – радіус частинок дисперсної фази,  $\rho$  та  $\rho_0$  – густини дисперсної фази та дисперсійного середовища, відповідно,  $\eta$  – в'язкість.

Окрім седиментаційної стійкості, важливою характеристикою стійкості ліофобних дисперсних систем є їх агрегативна стійкість. Останню можна у першому наближенні оцінити, скориставшись найпростішим рівнянням теорії швидкої коагуляції Смолюховського:

$$K = \frac{4k_b T}{3\eta}, \quad (3)$$

де  $K$  – константа швидкості коагуляції;  $k_b$  – стала Больцмана;  $T$  – термодинамічна температура.

З отриманих даних щодо в'язкості та формул (2), (3) впливає, що за умови однакових розмірів частинок дисперсної фази, сумірних густин фаз і однакової температури седиментація і коагуляція в колоїдних електролітах, які приготовані на основі DES, будуть практично повністю пригальмовані у порівнянні з системами з водним дисперсійним середовищем, принаймні, протягом інтервалів часу електроосадження покриттів (приблизно декілька десятків хвилин). Цей висновок був підтверджений нашими експериментальними спостереженнями.

Вплив швидкості перемішування електроліту магнітною мішалкою, густини струму та концентрації частинок  $\text{TiO}_2$  у колоїдному електроліті на вміст частинок дисперсної фази діок-

сиду титану в одержуваному композиційному покритті охарактеризовано даними, наданими у табл. 2–4. Слід вказати, що склад покриття при примусовому перемішуванні електроліту практично не залежить від тривалості електролізу за інших однакових умов.

Таблиця 2

**Вплив швидкості перемішування електроліту на вміст дисперсної фази діоксиду титану при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і концентрації  $\text{TiO}_2$   $1 \text{ г/дм}^3$**

Швидкість обертання магнітної мішалки, об./хв	Вміст $\text{TiO}_2$ у КЕП, %
300	0,97
400	1,18
500	1,56
600	1,36
700	1,13
800	1,02

Таблиця 3

**Вплив густини струму на вміст дисперсної фази діоксиду титану при швидкості перемішування електроліту  $500 \text{ об./хв}$  і концентрації  $\text{TiO}_2$   $1 \text{ г/дм}^3$**

Густина струму, $\text{mA/cm}^2$	Вміст $\text{TiO}_2$ у КЕП, %
1	1,08
2	1,29
5	1,38
10	1,56
15	1,42

Таблиця 4

**Вплив концентрації  $\text{TiO}_2$  на вміст дисперсної фази діоксиду титану при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і швидкості перемішування електроліту  $500 \text{ об./хв}$**

Концентрація $\text{TiO}_2$ в електроліті, $\text{г/дм}^3$	Вміст $\text{TiO}_2$ у КЕП, %
1	1,56
2	1,88
5	2,03
10	2,21
15	2,35

Як видно, вміст  $\text{TiO}_2$  в осаді зростає при підвищенні концентрації цих частинок у електроліті, прямує при збільшенні концентрації до певного граничного значення. Така поведінка притаманна для осаження переважної більшості КЕП [1,2].

Що стосується впливу густини струму та інтенсивності перемішування колоїдного електроліту на вміст дисперсної фази в композицій-

ному покритті, то ці залежності мають екстремальний характер, тобто існує певне значення густини струму та швидкості перемішування, за яких у електроліті певного складу досягається максимальне значення вмісту  $\text{TiO}_2$  в осаді. При перевищенні цього межового значення концентрація діоксиду титану в покритті починає зменшуватись. Слід зазначити, що аналогічні залежності з максимумами були отримані при вивченні електроосадження КЕП Ni–SiC з колоїдного електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника [15].

Детальне обговорення отриманих залежностей складу КЕП від основних умов їх електроосадження виходить за рамки даного повідомлення і буде наведено у нашій іншій публікації. На цьому етапі акцентуємо увагу лише на одну наступну обставину. Як відомо з теорії і практики електрохімічного синтезу композиційних покриттів, перемішування колоїдного електроліту, як правило, має на меті запобігти седиментації дисперсної фази і забезпечити рівномірний розподіл частинок цієї фази в усьому об'ємі дисперсійного середовища. Вище показано, що завдяки відносно високій в'язкості електролітів на основі DES, седиментація в них протягом електроосадження практично не відбувається. Однак, наші експерименти з осадження КЕП Ni–TiO<sub>2</sub> з електроліту на основі ethaline за умови відсутності примусового перемішування показали, що в цьому випадку вміст діоксиду титану помітно знижується при підвищенні тривалості електроосадження. Напевне, без примусового перемішування розчину концентрація частинок TiO<sub>2</sub> у приелектродному шарі швидко вичерпується і, таким чином, дифузія не «встигає» підводити нові часточки до поверхні електрода і стаціонарний дифузійний шар певної товщини не утворюється.

Отже, перемішування електроліту на основі DES при осадженні КЕП необхідне, насамперед, не для забезпечення рівномірного розподілу частинок в об'ємі та запобігання седиментації, а для створення умов достатньо швидкого транспорту частинок дисперсної фази у стаціонарному дифузійному шарі певної товщини.

На рентгенівських дифрактограмах покриттів (рис. 2) виявлені рефлекси гранецентричної кубічної ґратки нікелю та діоксиду титану (анатаз). За величиною ширини дифракційного піку на половині його висоти з використанням рівняння Шеррера був розрахований середній розмір кристаліта нікелевої електроосадженої матриці, близький до 9–14 нм. Та-

ким чином, досліджувані композиційні покриття є нанокристалічними.

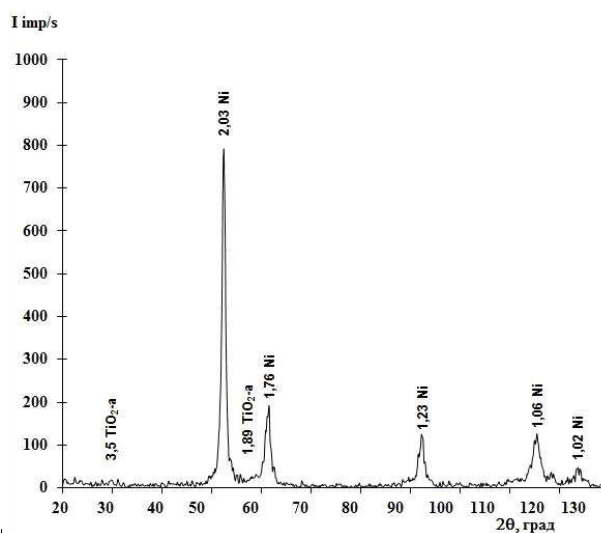


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма КЕП Ni–TiO<sub>2</sub>, осадженого з електроліту на основі ethaline (10 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>)

СЕМ мікрофотографії одержаних покриттів (рис. 3) демонструють достатньо рівномірну морфологію поверхні, що утворена з великої кількості сфероїдів з діаметром менше 10 мкм. Через вельми малий розмір частинок TiO<sub>2</sub>, що вбудовуються в поверхню КЕП, окремі часточки оксиду титану на СЕМ зображеннях не ідентифіковані. Але EDX аналіз поверхні вказує на присутність титану у кількості, що сумірна з результатами хімічного та рентгенівського флуоресцентного аналізу.

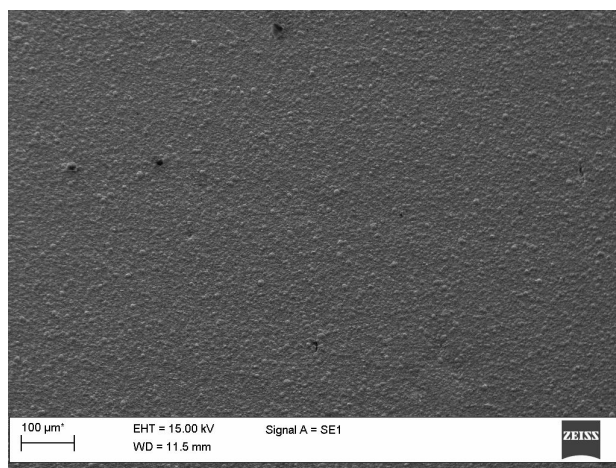


Рис. 3. Морфологія поверхні КЕП Ni–TiO<sub>2</sub>, осадженого з електроліту на основі ethaline (10 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>)

Включення наночастинок  $\text{TiO}_2$  до нікелевої матриці впливає на деякі механіко-експлуатаційні властивості покриттів (табл. 5). Так, при підвищенні вмісту діоксиду титану в електроліті, а, значить і в композиційному покритті, спостерігається поступове зростання мікротвердості осадів, яка досягає максимального значення при  $10 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ . Подальше зростання концентрації  $\text{TiO}_2$  (до  $15 \text{ г/дм}^3$ ) призводить до помітного зниження мікротвердості. Залежність внутрішніх напружень від концентрації  $\text{TiO}_2$  має ще більш складний характер: при концентрації  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  внутрішні напруження покриття нижчі, ніж це притаманно для «чистого» нікелю. Подальше зростання вмісту діоксиду титану до  $5 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  має наслідком підвищення внутрішніх напружень. Нарешті, при концентраціях  $10$  та  $15 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  внутрішні напруження знову знижуються і обіймають значення, що близькі до величин, характерних для нікелевого покриття. На даному етапі важко дати однозначне пояснення такому складному характеру цих залежностей. Можна припустити, що спостережені зміни мікротвердості та внутрішніх напружень певним чином визначаються як змінами у складі осадів, так і відповідними змінами у морфології та мікроструктурі металевої матриці.

Таблиця 5

**Вплив концентрації  $\text{TiO}_2$  на мікротвердість та внутрішні напруження КЕП нікель-діоксид титану, осадженого при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і швидкості перемішування електроліту  $500 \text{ об./хв}$**

Концентрація $\text{TiO}_2$ в електроліті, $\text{г/дм}^3$	Мікротвердість, $\text{кг/мм}^2$	Внутрішні напруження, МПа
0	390	228
1	397	167
2	409	195
5	489	481
10	572	239
15	409	223

Примітка: у всіх випадках зафіксовані внутрішні напруження розтягнення.

Як встановлено раніше [3,13,14], впровадження частинок діоксиду титану у металеву матрицю дозволяє надати поверхні фотокаталітичної активності. У даній роботі фотокаталітичні властивості КЕП оцінювали за кінетикою знебарвлення розчину органічного барвника метилового оранжевого (МО). Як видно з кінетичних кривих фотохімічної деструкції, молекули МО з невеликою швидкістю піддаються фото-

лізу (рис. 4, крива 1). При введенні до системи фотокаталізатора – КЕП  $\text{Ni-TiO}_2$  процес фотохімічного розкладу барвника помітно прискорюється, що свідчить про фотокаталітичну дію покриття.

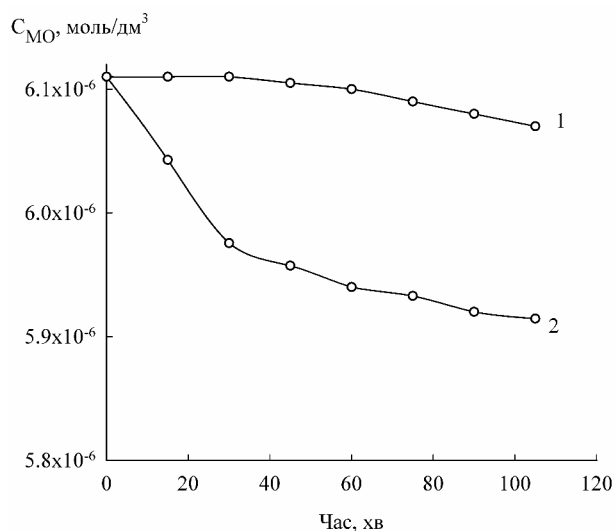


Рис. 4. Кінетичні криві фотохімічної деструкції барвника МО: 1 – фотохімічна деструкція (фотоліз) за відсутності гетерогенного каталізатора; 2 – фотохімічна деструкція у присутності КЕП  $\text{Ni-TiO}_2$ ; осадженого з електроліту на основі ethaline ( $10 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ )

### Висновки

Доведена можливість електрохімічного синтезу композиційних покриттів нікель-діоксид титану з використанням електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline. Встановлено залежність в'язкості колоїдного електроліту від концентрації нанопорошку діоксиду титану в ньому і показано, що у порівнянні з «традиційними» водними системами досліджений електроліт відрізняється дуже високою агрегативною і седиментаційною стійкістю. Показано, що вміст дисперсної фази  $\text{TiO}_2$  у КЕП зростає при підвищенні концентрації нанопорошку діоксиду титану у електроліту. На залежностях вмісту  $\text{TiO}_2$  у КЕП від швидкості перемішування системи та густини струму зафіксовані максимуми. Встановлено немонотонний характер впливу концентрації  $\text{TiO}_2$  у колоїдному електроліті, а, отже і в КЕП, на мікротвердість і внутрішні напруження покриттів. Доведено, що впровадження частинок діоксиду титану у нікелеву матрицю надає покриттям фотокаталітичної активності стосовно

фотодеструкції органічних молекул барвників.

### Подяки

Автори висловлюють подяку к.т.н. Корнію С.А. за проведення СЕМ досліджень морфології поверхні. Дана робота фінансово підтримана МОН України (номер держреєстрації 0118U003398).

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *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. – Vol.92. – P.83-98.

2. *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. – Vol.201. – P.371-383.

3. *Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO<sub>2</sub> composite coatings / Protsenko V.S., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Baskevich A.S., Korniy S.A., Cheipesh T.O., Danilov F.I.* // *Mater. Res. Bull.* – 2018. – Vol.100. – P.32-41.

4. *Danilov F.I., Protsenko V.S.* Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: a mini-review // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 1. – P.13-21.

5. *Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride / Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K.J., Ryder K.S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11. – P.4269-4277.

6. *The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents / Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., Ryder K.S., Weston D.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol.14. – P.2443-2449.

7. *Electrodeposition of homogenous Ni/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with in-situ synthesized SiO<sub>2</sub> nanoparticles / Li R., Hou Y., Liu B., Wang D., Liang J.* // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol.222. – P.1272-1280.

8. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.

9. *A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions / Abbott A.P., Ballantyne A., Harris R.C., Juma J.A., Ryder K.S., Forrest G.* // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol.176. – P.718-726.

10. *Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction / Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I.* // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol.245. – P.133-145.

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

12. *Electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings from a deep eutectic solvent with water addition / F.I. Danilov, V.S. Protsenko, A.A. Kityk, D.A. Shaiderov, E.A. Vasil'eva, U. Pramod Kumar, C. Joseph Kennady* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2017. – Vol.53. – P.1131-1138.

13. *Electrodeposition of composite Fe–TiO<sub>2</sub> coatings from methanesulfonate electrolyte / Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2016. – Vol.52. – P.532-537.

14. *Fe/TiO<sub>2</sub> composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation / V.S. Protsenko, E.A. Vasil'eva, A.V. Tsurkan, A.A. Kityk, S.A. Korniy, F.I. Danilov* // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2017. – Vol.5. – P.136-146.

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

Надійшла до редакції 01.03.2018

### ELECTRODEPOSITION OF NANOCRYSTALLINE NICKEL-TITANIA COMPOSITES FROM AN ELECTROLYTE ON THE BASIS OF DEEP EUTECTIC SOLVENT, ETHALINE

*F.I. Danilov, V.S. Protsenko, A.A. Kityk, D.A. Bogdanov, A.S. Baskevich*

**Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine**

*The electrodeposition of composite nickel–titania coatings from an electrolyte based on ionic liquid containing eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol has been investigated. The influence of the concentration of TiO<sub>2</sub> nano-powder in electrolyte on the viscosity of the obtained colloidal system was studied. An appreciably higher viscosity of the studied electrolytes as compared with «common» water suspension electrolytes ensures a rather high dispersion stability and stability to particles sedimentation in colloidal systems. The effects of some electrolysis conditions (TiO<sub>2</sub> concentration, stirring rate and current density) on the content of dispersed phase in composite were determined. The surface morphology of electrodeposited composite coatings was characterized. The deposited nickel matrix was shown to have a nanocrystalline structure. It was established that the microhardness and internal stresses of composite coatings increased at some specified contents of the dispersed phase in colloidal electrolyte (in comparison with «pure» nickel deposits). The photocatalytic performance of electrodeposited Ni–TiO<sub>2</sub> coatings was evaluated towards the photochemical destruction of organic methyl orange dye.*

**Keywords:** electrodeposition; dispersed system; composite coating; nickel; titanium dioxide; properties.

## REFERENCES

1. 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. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2014, vol. 92, pp. 83-98.
2. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 371-383.
3. Protsenko V.S., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Baskevich A.S., Korniy S.A., Cheipesh T.O., Danilov F.I. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Materials Research Bulletin*, 2018, vol. 100, pp. 32-41.
4. Danilov F.I., Protsenko V.S. Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: a mini-review. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 1, pp. 13-21.
5. Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K.J., Ryder K.S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, pp. 4269-4277.
6. Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., Ryder K.S., Weston D. The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, pp. 2443-2449.
7. Li R., Hou Y., Liu B., Wang D., Liang J. Electrodeposition of homogenous Ni/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with in-situ synthesized SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 222, pp. 1272-1280.
8. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.
9. Abbott A.P., Ballantyne A., Harris R.C., Juma J.A., Ryder K.S., Forrest G. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 176, pp. 718-726.
10. 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. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 245, pp. 133-145.
11. 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.
12. 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. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, pp. 1131-1138.
13. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrodeposition of composite Fe-TiO<sub>2</sub> coatings from methanesulfonate electrolyte. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, vol. 52, pp. 532-537.
14. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Kityk A.A., Korniy S.A., Danilov F.I. Fe/TiO<sub>2</sub> composite coatings modified by ceria layer: electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, vol. 5, pp. 136-146.
15. Li R., Chu Q., Liang J. Electrodeposition and characterization of Ni-SiC composite coatings from deep eutectic solvent. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 44933-44942.