

Электрохимический синтез композиционных покрытий Ni/TiO₂ из низкотемпературного эвтектического растворителя и электрокаталитические свойства осадков

В. С. Проценко^{a*}, Т. Е. Бутырина^a, Д. А. Богданов^a, С. А. Корний^{a,b}, Ф. И. Данилов^a

^aУкраинский государственный химико-технологический университет,
г. Днепр, 49005, Украина

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

*e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2021

После доработки 02.06.2021

Принята к публикации 04.06.2021

Исследованы кинетические закономерности электроосаждения композиционного покрытия Ni/TiO₂ из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя (НЭР), содержащего хлорид холина, этиленгликоль, добавку воды и хлорид никеля. В качестве дисперсной фазы в электролите использован нанопорошок Degussa P 25 (1–10 г/дм³). Из электролита предложенного состава возможно осаждение композиционных покрытий с содержанием диоксида титана до ~ 10 мас.%. Показано, что электролитическое осаждение композита удовлетворительно описывается кинетической моделью, разработанной Гульельми. Определены основные количественные параметры соосаждения частиц TiO₂ в никелевую матрицу согласно данной модели. Показано, что соосаждение диоксида титана приводит к торможению электродной реакции разряда ионов никеля. Охарактеризованы электрокаталитические свойства полученных композиционных осадков Ni/TiO₂ в реакции катодного выделения водорода из водного щелочного раствора. Обнаружено существенное возрастание электрокаталитической активности при включении частиц диоксида титана в электроосажденную никелевую матрицу.

Ключевые слова: электроосаждение, никель, диоксид титана, композиционное покрытие, низкотемпературный эвтектический растворитель, электрокатализ, реакция выделения водорода

УДК 621.357

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.6.01>

ВВЕДЕНИЕ

Электролитическое осаждение композитов является эффективным способом получения покрытий с комплексом улучшенных физико-химических и эксплуатационных свойств [1, 2]. Среди разнообразнейших типов композитов, некоторые удается получить методом электроосаждения, покрытия на основе никеля представляют особый интерес. С одной стороны, это обусловлено возможностью соосаждать с никелевой матрицей различные по химическому составу и микроструктуре частицы дисперсной фазы; с другой – композиционные покрытия на основе Ni обеспечивают высокую коррозионную стойкость, повышенную твердость и износостойкость, а также высокую электрокаталитическую активность [3–23].

Электролитические композиционные покрытия, содержащие дисперсную фазу диоксида титана в никелевой матрице, вызывают особое внимание [14–23], так как включение в покрытие частиц TiO₂ приводит не только к возрастанию микротвердости, износостойкости,

коррозионной стабильности, но и позволяет придать поверхности фотоиндуцированную гидрофильность, фотокаталитическую активность и способность к самоочищению [18, 19], а также электрокаталитическую активность по отношению к реакциям электровыделения водорода и кислорода при электролизе воды [20–23].

Традиционно для электроосаждения композиционных покрытий Ni/TiO₂ используют водные суспензионные электролиты [14–20]. Хотя водные электролиты никелирования обладают рядом очевидных достоинств (дешевизна и доступность), к их недостаткам следует отнести агрегативную и седиментационную неустойчивость: в водной дисперсионной среде сравнительно быстро протекают агрегация частиц дисперсной фазы и их последующее осаждение под действием силы тяжести. Эти эффекты затрудняют стабильную эксплуатацию коллоидного электролита и приводят к снижению содержания TiO₂ в осадке и ухудшению ряда свойств образующихся покрытий.

Альтернативой водным электролитам для осаждения никельсодержащих композиционных покрытий могут стать системы на основе так называемых низкотемпературных эвтектических растворителей (НЭР) (англ. – deep eutectic solvents, DES) [5–8, 21–23]. НЭР – это особый класс ионных жидкостей, представляющих собой эвтектические смеси разнообразных неорганических и органических компонентов, в которых за счет взаимодействия между частицами (формирование водородных связей и (или) донорно-акцепторные взаимодействия) протекает электролитическая диссоциация компонентов и резко снижается температура плавления (по сравнению с температурами плавления индивидуальных составляющих) [24, 25]. В литературе отмечают такие достоинства электролитов на основе НЭР, как широкое «электрохимическое окно» (интервал потенциалов электрохимической стабильности), высокая растворимость солей металлов, относительно высокая электропроводность, пренебрежимо низкое давление насыщенного пара, доступность, низкая стоимость и экологическая безопасность [24].

В настоящее время электролиты на основе НЭР рассматриваются как весьма перспективный тип электрохимических систем для получения гальванопокрытий различного типа [26–28]. Так, в частности, более высокая вязкость (в сравнении с водными системами) обеспечивает повышенную агрегативную и седиментационную устойчивость коллоидных систем на основе НЭР, что существенно облегчает задачу электроосаждения композиционных покрытий [28].

Ранее нами была показана возможность электроосаждения композитов никель–диоксид титана из электролита на основе НЭР [21]. Было отмечено возрастание микротвердости и коррозионной стойкости при включении частиц в осажденную из НЭР никелевую матрицу, а также охарактеризованы фотокаталитические свойства полученных композитов. Однако покрытия, описанные в работе [21], содержали не более 2,35 масс.% TiO_2 , что ограничивало возможности модификации свойств осадков. Позднее было обнаружено, что при введении в состав электролита на основе НЭР определенного количества воды удастся существенно повысить содержание частиц диоксида титана в никелевой матрице (до 10 мас.%) [22]. Покрытия композитом Ni/TiO_2 , осажденные из электролита на основе НЭР, содержащего добавку воды, проявляли повышенную электрокаталитическую активность в реакциях катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода при

электролизе водных щелочных растворов [22, 23]. Однако многие аспекты электрохимического синтеза такого рода покрытий, а также их свойства остались практически не изученными. В данной работе охарактеризованы кинетические закономерности и рассмотрен возможный механизм электрохимического синтеза покрытий Ni/TiO_2 в электролите, описанном в работах [22, 23]. Кроме того, с использованием метода электродного импеданса детально исследован процесс выделения водорода на электроосажденных композитах Ni/TiO_2 , что представляет не только академический, но и прикладной интерес в контексте разработки новых высокоэффективных и доступных способов производства водорода для водородной энергетики [29].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения металлопокрытий использовали электролит на основе эвтектической смеси хлорида холина и этиленгликоля (молярное соотношение 1:2 соответственно). Ионы никеля вводили в электролит, растворяя твердую соль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при этом концентрация Ni(II) во всех случаях составляла 1 моль/дм³. В ряде случаев в электролит вводили добавку воды. В большинстве экспериментов для осаждения композиционных покрытий использовали электролит, содержащий 15 моль/дм³ воды (здесь и далее числа указывают суммарное количество воды как введенной в электролит с кристаллогидратной солью никеля (6 моль/дм³), так и введенной дополнительно).

Дисперсную фазу диоксида титана вводили в электролит в форме нанопорошка Degussa P 25 (преобладающая фракция 25 нм, смесь анатаза и рутила в массовом соотношении примерно 80:20 соответственно). Для обеспечения равномерного распределения коллоидных частиц по объему полученный электролит подвергали обработке в ультразвуковом диспергаторе УЗДН–А в течение 1 часа (22,4 кГц, 340 Вт/дм³).

Более детально методика приготовления электролита описана нами ранее в [21–23].

При изучении кинетических закономерностей получения покрытий и оценке их электрокаталитических свойств осаждение проводили на золотой пластинке с площадью поверхности 1 см². Перед каждым экспериментом поверхность электрода в течение нескольких минут протравливали в растворе соляной кислоты, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали. Для электроосаждения использовали никелевые растворимые аноды.

Электролиз проводили в обычной стеклянной термостатированной ячейке при температуре

313 К в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока от 1 до 3 А/дм³ в условиях непрерывного перемешивания электролита магнитной мешалкой (500 об/мин). Продолжительность экспериментов подбирали таким образом, чтобы толщина полученного осадка составляла примерно 20 мкм.

Морфологию поверхности полученных композиционных осадков оценивали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO 40XVP в режиме детектирования вторичных электронов. Химический состав покрытий определяли методом энергорассеивающего рентгеновского анализа (EDX) на приставке Oxford INCA Energy 350, встроенной в сканирующий электронный микроскоп. Массовое содержание дисперсной фазы TiO₂ в композиционном покрытии рассчитывали на основании экспериментально определенного содержания титана в осадке с учетом стехиометрического соотношения титана и кислорода в оксиде. Для контроля в ряде случаев содержание дисперсной фазы в покрытии оценивали методом химического анализа, в котором осадки количественно растворяли в кислоте, а затем анализировали полученный раствор на содержание ионов никеля (фотометрия с индикатором диметилглиоксимом). Затем массу диоксида титана в покрытии определяли как разницу между общей массой осадка и определенной массой «чистого» никеля. Отметим, что результаты определения содержания TiO₂ в композиционном покрытии, полученные на основании данных EDX спектроскопии и химического анализа, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Для получения рентгеновских дифрактограмм использовали дифрактометр ДРОН-3.0 с монохроматизированным CoK_α излучением.

Для регистрации вольт-амперных зависимостей и измерения электродного импеданса использовали потенциостат Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Для измерения и компенсации омической составляющей потенциала применяли встроенный в потенциостат автоматический компенсатор. В экспериментах с трехэлектродной ячейкой электродные пространства были разделены пористой стеклянной диафрагмой. Электродами сравнения были серебряный квази-электрод сравнения (при поляризационных исследованиях в электролите на основе НЭР) или насыщенный хлорсеребряный (при изучении электрокаталитических характеристик покрытий в водном растворе). В последнем случае потенциалы

пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

При исследовании кинетики электровыделения водорода на полученных композиционных покрытиях растворенный атмосферный кислород предварительно отдували барботированием через электролит очищенного электролитического водорода.

При измерении электродного импеданса вспомогательным электродом была платиновая сетка, площадь поверхности которой существенно превосходила площадь рабочего электрода. Измерения электродного импеданса проводили в потенциостатическом режиме в интервале частот от 0,01 Гц до 100 кГц при амплитуде синусоидальной составляющей потенциала 5 мВ. Полученные данные обрабатывали, применяя пакет программного обеспечения Gamry Elchem Analyst.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика электроосаждения композиционного покрытия Ni/TiO₂

Композиционные покрытия Ni/TiO₂, осаждение которых из электролита на основе НЭР было описано ранее в [21], включали не более 2,35 мас. % диоксида титана. Как видно из данных [рис. 1](#), введение дополнительной воды в состав электролита позволяет существенно повысить содержание дисперсной фазы в полученном композите (до ≈ 10 мас.%). Сравнительно малое содержание частиц TiO₂, включающихся в осадок в электролите на основе НЭР при невысоком содержании в нем воды, объясняется [21] повышенной вязкостью данных ионных жидкостей (в сравнении с традиционными водными растворами). Каждая частица дисперсной фазы в коллоидном электролите покрыта тонким слоем, который должен быть удален при встраивании в растущий металлический осадок. Кроме того, аналогичный слой раствора должен быть удален с поверхности никелевой матрицы в ходе включения в нее частиц дисперсной фазы. Сравнительно высокая вязкость электролитов на основе НЭР определяет необходимость затраты определенного времени и энергии для разрушения плотной и вязкой пленки на поверхности частиц электроосаждаемой матрицы, что препятствует включению частиц в покрытие и в конечном счете обуславливает невысокое содержание дисперсной фазы в осажденном композите.

Введение дополнительной воды приводит к снижению вязкости электролита (например, при температуре 313 К вязкость исследуемого электролита никелирования, не содержащего

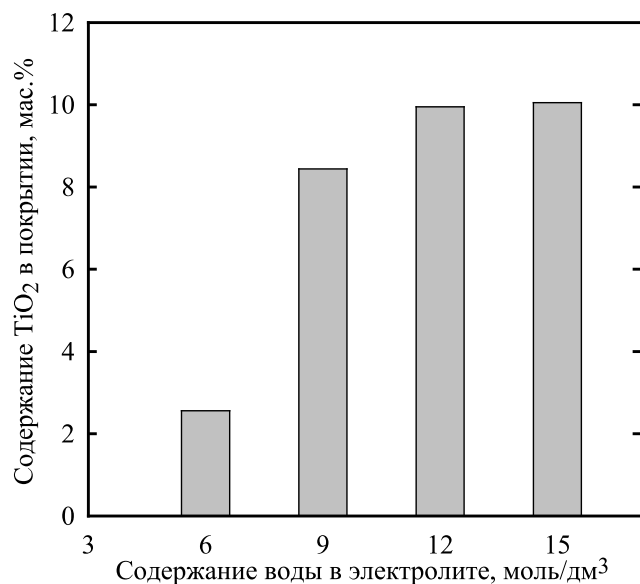


Рис. 1. Влияние содержания воды в электролите на содержание дисперсной фазы TiO₂ в покрытии. Концентрация частиц диоксида титана в электролите 5 г/дм³, плотность тока 1 А/дм².

дополнительно введенной воды, составляет ~ 59 мПа·с, а при введении дополнительной воды в количестве 9 моль/дм³ – падает до ~ 18 мПа·с [22]). Снижение вязкости приводит к ускорению разрушения пленок раствора, которые должны быть удалены с поверхности электрода, и частиц при внедрении последних в состав композиционного покрытия. Кроме того, снижение вязкости, очевидно, способствует ускорению конвективно-диффузионного массопереноса частиц дисперсной фазы. Все эти эффекты в конечном итоге и ведут к возрастанию содержания дисперсной фазы TiO₂ в гальванопокрытии.

Важно отметить, что электролиты на основе НЭР характеризуются высокой агрегативной и седиментационной стойкостью. Так, например, мы не наблюдали видимых признаков коагуляции и седиментации после прекращения перемешивания электролита и выдерживания его в течение 3–4 часов.

В дальнейших экспериментах для осаждения композиционных покрытий использовали электролит, содержащий 15 моль/дм³ воды.

На рис. 2 показана зависимость содержания частиц диоксида титана в электроосажденном композите от концентрации дисперсной фазы в электролите при различных плотностях тока. Как видно, при увеличении концентрации частиц диоксида титана в электролите их содержание в осадке возрастает и достигает некоторого предельного значения. Повышение плотности тока в исследованном интервале ведет к уменьшению содержания дисперсной фазы в композиционном покрытии. Зависимости подобного типа часто наблюдаются при электроосаждении различных композитов [1, 2, 30–33]; их характер

позволяет предположить, что кинетические закономерности осаждения частиц дисперсной фазы в металлическую матрицу подчиняются модели, предложенной Гульельми (Guglielmi) [34].

В основу этой модели положено представление о ступенчатом характере адсорбции частиц дисперсной фазы на электродной поверхности при их включении в растущее металлопокрытие. На первом этапе частицы обратимо адсорбируются на электроде, обеспечивая достаточно высокую степень заполнения (так называемая слабая адсорбция – "loose adsorption"). На втором этапе протекает разряд ионов металла, которые адсорбированы на поверхности закрепившихся на электроде частиц. В результате происходит разрушение сольватных оболочек, и частицы дисперсной фазы, адсорбируясь необратимо, поглощаются растущей металлической матрицей (так называемая сильная адсорбция – "strong adsorption") [34]. В рассматриваемой модели предполагается ленгмюровский тип изотермы адсорбции, что и определяет наблюдаемое в эксперименте достижение некой предельной величины содержания дисперсной фазы в покрытии при повышении ее концентрации в электролите (рис. 2).

Отметим, что модель Гульельми неоднократно использовалась для интерпретации экспериментальных данных по осаждению композиционных покрытий разного состава и природы [1, 2, 35].

Основное уравнение теории Гульельми, описывающее зависимость содержания дисперсной фазы в полученном композите от условий электроосаждения, имеет вид [34]:

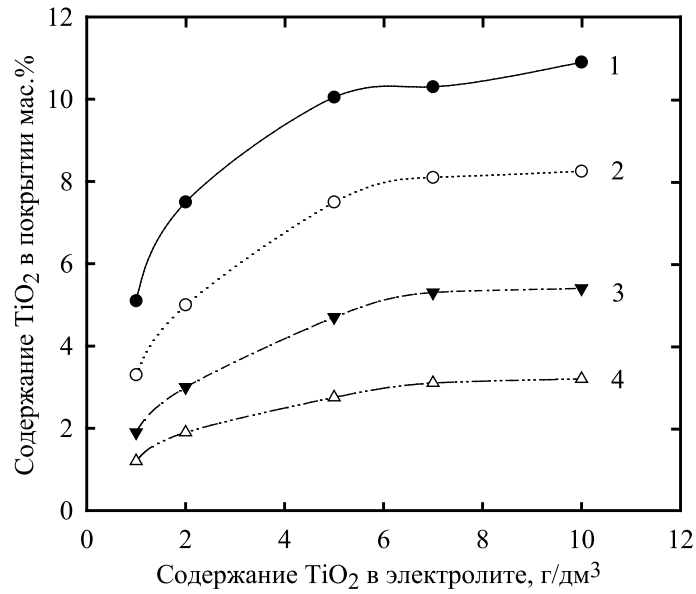


Рис. 2. Влияние концентрации диоксида титана в электролите на содержание TiO₂ в композиционных покрытиях, электроосажденных при различных плотностях тока (А/дм²): 1 – 1,0; 2 – 1,5; 3 – 2,0; 4 – 3,0.

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{Mi_0}{nF\rho_m\nu_0} e^{(A-B)\eta} \left(\frac{1}{k} + C \right), \quad (1)$$

где C – объемная доля (в процентах) частичек в суспензии (или золе); α – объемная доля частичек в композиционном покрытии; M – атомная масса металла; i_0 – плотность тока обмена процесса осаждения металла; n – число электронов в уравнении электрохимической реакции электроосаждения; F – число Фарадея; ρ_m – плотность металла; η – перенапряжение электрохимической реакции осаждения металла; A – константа в кинетическом уравнении электрохимической реакции $i = i_0 e^{A\eta}$; k – адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюровского типа); B и ν_0 – константы, описывающие кинетику процесса включения частиц неметаллической фазы в композиционное покрытие и аналогичные константам A и i_0 для электрохимического процесса.

Как следует из (1), зависимости, построенные в координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ и полученные при различных плотностях тока, должны представлять собой семейство прямых линий, которые при экстраполяции до пересечения с осью абсцисс проходят через точку с координатами $\left(-\frac{1}{k}, 0\right)$. Рис. 3 демонстрирует полученные в данной работе данные, построенные в тестовых координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$. Видно, что зависимости линейны и пересекаются в одной точке на оси абсцисс, что, с одной стороны, позволяет утверждать, что модель Гульельми

адекватно описывает кинетику соосаждения никеля и частиц TiO₂ из рассматриваемого электролита на основе НЭР, а с другой – дает возможность графически определить адсорбционный коэффициент k , который оказался равным 17,5.

Интересно сопоставить полученное значение с величиной, вычисленной ранее Гульельми для случая осаждения композиционного покрытия Ni/TiO₂ из водного электролита: $k = 5,3$ [34]. Отсюда вытекает вывод о более прочной адсорбции частиц TiO₂ на поверхности растущего никелевого осадка при осаждении из исследуемого электролита на основе НЭР в сравнении с водным раствором. По-видимому, в НЭР (даже при наличии определенного количества добавленной воды) оксидные частицы дисперсной фазы испытывают меньшую конкуренцию со стороны молекул воды при адсорбции на поверхности осаждающегося гидрофильного никеля. Следовательно, при прочих равных условиях использование электролитов на основе НЭР позволяет получить композиционные покрытия с большим содержанием дисперсной фазы, что является их преимуществом в сравнении с обычными водными электролитами.

Кинетическая модель Гульельми предполагает, что уравнение изотермы адсорбции Ленгмюровского типа в данном случае может быть записано в следующем виде [34]:

$$\sigma = \frac{kC}{1+kC} (1-\theta), \quad (2)$$

где σ – степень заполнения поверхности растущей металлической матрицы частицами дисперсной фазы в результате слабой адсорбции

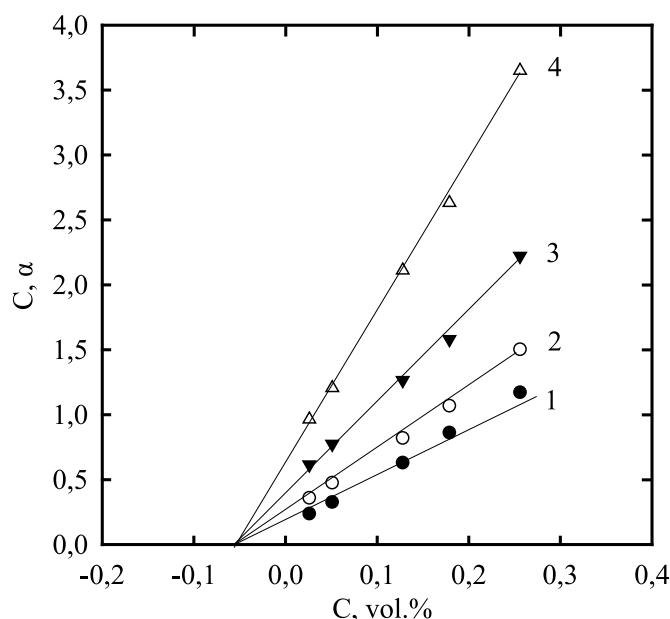


Рис. 3. Зависимости $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ для композиционных покрытий Ni/TiO₂, электроосажденных при различных плотностях тока (А/дм²): 1 – 1,0; 2 – 1,5; 3 – 2,0; 4 – 3,0.

Таблица 1. Степень заполнения поверхности никелевой матрицы частицами диоксида титана в ходе электроосаждения композиционного покрытия за счет слабой (σ) и сильной (θ) адсорбции

Плотность тока, А/дм ²	Концентрация частиц TiO ₂ в электролите, об.%									
	0,026		0,051		0,128		0,179		0,256	
	σ	θ	σ	θ	σ	θ	σ	θ	σ	θ
1,0	0,279	0,109	0,398	0,156	0,552	0,203	0,600	0,208	0,640	0,218
1,5	0,290	0,072	0,421	0,107	0,584	0,156	0,631	0,168	0,679	0,170
2,0	0,300	0,042	0,441	0,066	0,622	0,101	0,672	0,113	0,724	0,115
3,0	0,305	0,027	0,452	0,042	0,650	0,061	0,706	0,068	0,761	0,070

Таблица 2. Зависимость тангенса угла наклона линий, построенных в координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$, от плотности тока осаждения

Плотность тока, А/дм ²	tg φ
1,0	3,44
1,5	4,82
2,0	6,99
3,0	11,60

(первый этап); θ – степень заполнения поверхности в результате сильной адсорбции (второй этап).

Степень заполнения за счет слабой адсорбции оценена при использовании уравнения (2) с учетом допущения Гульельми о том, что степень заполнения поверхности за счет сильной адсорбции близка к объемной доле частичек дисперсной фазы в композиционном покрытии (то есть $\theta \approx \alpha$) [34]. Как вытекает из результатов проведенных вычислений (табл. 1), при всех плотностях тока и концентрациях TiO₂ в электролите степень заполнения поверхности частицами за счет слабой адсорбции заметно выше, чем их объемная концентрация в композиционном осадке. Таким образом, лишь небольшая часть слабо адсорбированных частиц инкорпорируется в образующийся композит.

В табл. 2 представлены результаты вычисления тангенсов угла наклона (tg φ) прямолинейных зависимостей, построенных в координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ для различных плотностей тока (рис. 3). Для этих зависимостей ранее было получено следующее выражение [34]:

$$\lg(\text{tg}\varphi) = \lg \frac{Mi_0 B / A}{nF\rho_m \nu_0} + \left(1 - \frac{B}{A}\right) \lg i. \quad (3)$$

Согласно уравнению (3), зависимость, построенная в координатах $\lg(\text{tg}\varphi) = f(\lg i)$, представляет собой прямую линию (рис. 4), тангенс угла наклона которой равен $\left(1 - \frac{B}{A}\right)$. Поскольку получена восходящая прямая линия (тангенс угла наклона +0,516), то $(1 - B/A) > 0$, то есть $B < A$.

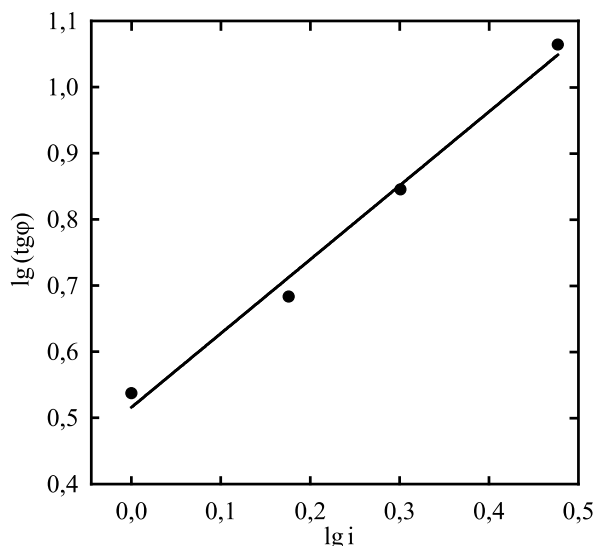


Рис. 4. Зависимость в координатах $\lg(\operatorname{tg}\varphi) = f(\lg i)$.

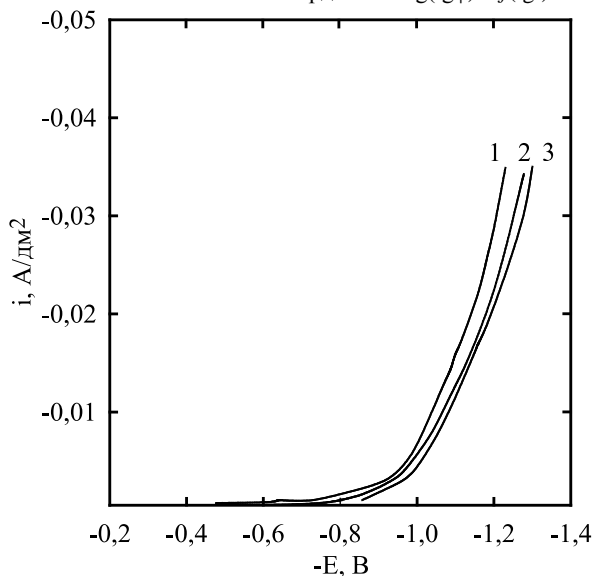


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные на никелевом электроде в электролите на основе НЭР при различном содержании TiO_2 (г/дм^3): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Скорость сканирования потенциала – 10 мВ/с.

Такое же неравенство было получено при изучении электроосаждения композиционного покрытия Ni/TiO_2 из водного суспензионного электролита [34], оно типично для процессов, в которых содержание дисперсной фазы в композите падает при возрастании плотности тока (рис. 2).

Кроме установления количественных закономерностей соосаждения частиц дисперсной фазы при формировании композиционного покрытия, представляет интерес выявление характера влияния адсорбции частиц TiO_2 на поверхности на скорость электрохимической реакции разряда ионов никеля. Как следует из данных рис. 5, при введении диоксида титана в электролит на основе НЭР наблюдается заметное смещение поляризационной кривой, характеризующей процесс электро-осаждения никеля, в сторону более отрицательных потенциалов. Этот факт свидетельствует об ингибирующем действии TiO_2 на реакцию разряда ионов никеля. При этом

с увеличением концентрации диоксида титана в электролите (а значит, и на поверхности катода) степень ингибирования реакции возрастает. На наш взгляд, основной причиной наблюдаемого торможения осаждения металла является частичная блокировка поверхности электрода адсорбированными частицами дисперсной фазы.

На дифрактограммах композиционных покрытий Ni/TiO_2 , осажденных из электролита на основе НЭР, обнаруживаются рефлексы гранецентрированной кубической кристаллической решетки никеля (дифракционные пики плоскостей (111), (200), (220), (311) и (222)), а также рефлексы TiO_2 (анатаз) (рис. 6).

Поверхность композиционных покрытий Ni/TiO_2 , полученных из электролита на основе НЭР, сформирована из большого числа сфероидных кристаллитов никеля с небольшим количеством трещин (рис. 7). Энергорассеивающий рентгеновский анализ состава поверх-

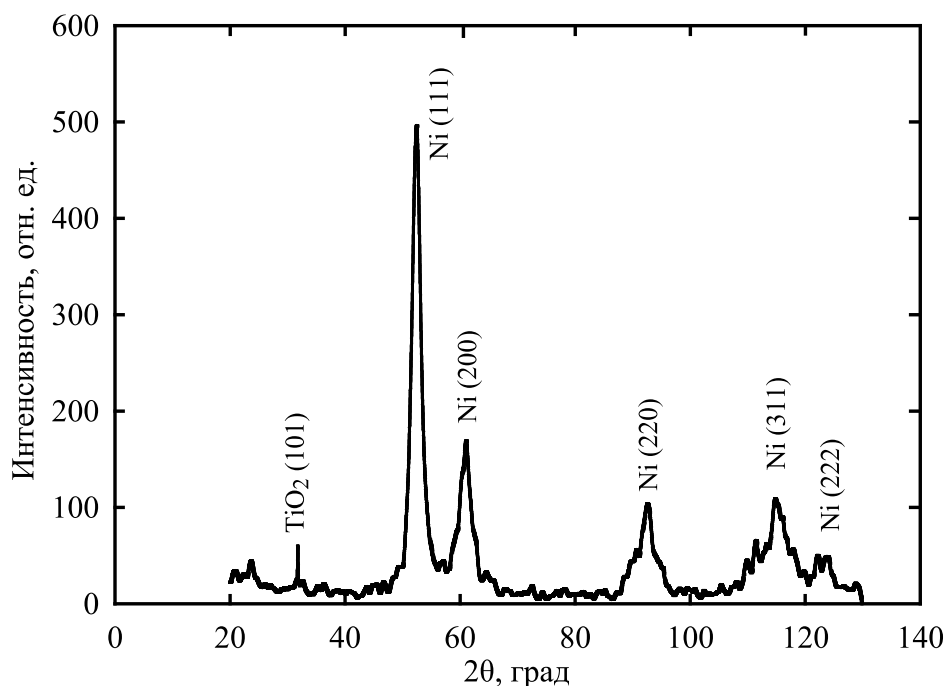


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма композиционного покрытия Ni/TiO₂, осажденного из электролита на основе НЭР, содержащего 5 г/дм³ TiO₂.

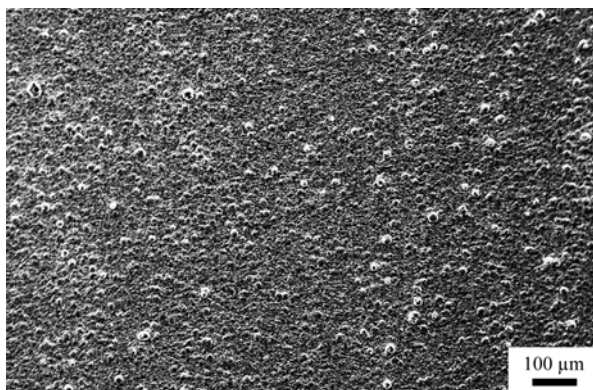


Рис. 7. Микрофотография СЭМ поверхности композиционного покрытия Ni/TiO₂, осажденного из электролита на основе НЭР и содержащего 5 г/дм³ TiO₂.

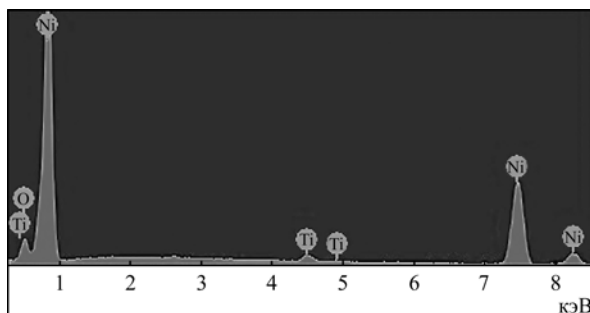


Рис. 8. Энергорассеивающий рентгеновский спектр поверхности композиционного покрытия Ni/TiO₂, осажденного из электролита на основе НЭР и содержащего 5 г/дм³ TiO₂.

ностных слоев композиционного покрытия показал присутствие таких элементов, как никель, титан и кислород (рис. 8).

Электрокаталитические свойства композиционного покрытия Ni/TiO₂ в реакции электровыделения водорода

Как известно, электроосажденный никель и композиты на основе никеля могут быть успешно использованы в качестве электроката-

лизаторов при электролитическом получении водорода из водных щелочных растворов [36–38].

При внедрении частиц диоксида титана в никелевую матрицу, осажденную из электролита на основе НЭР, поляризационные кривые выделения водорода на полученных композиционных покрытиях смещаются в сторону более положительных значений потенциала (рис. 9), что свидетельствует об ускорении электро-

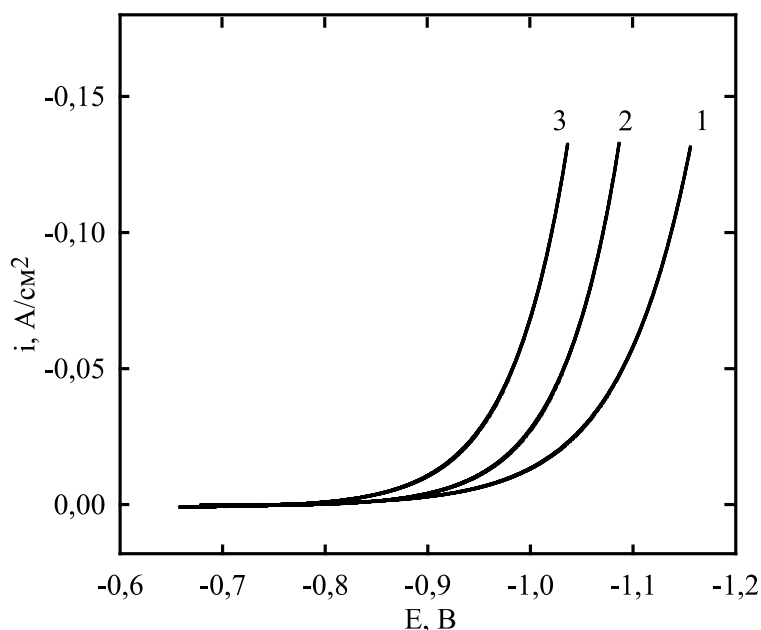


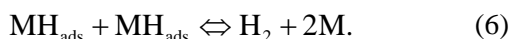
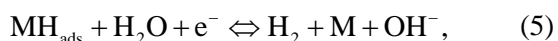
Рис. 9. Поляризационные кривые выделения водорода в 1M NaOH при 298 K на поверхности электрокатализаторов, осажденных из электролитов на основе НЭР: 1 – никель; 2 – композиционное покрытие Ni/TiO₂ из электролита, содержащего 2 г/дм³ TiO₂; 3 – композиционное покрытие Ni/TiO₂ из электролита, содержащего 5 г/дм³ TiO₂. Скорость сканирования потенциала – 10 мВ/с.

Таблица 3. Кинетические параметры реакции электровыделения водорода на покрытиях никелем и композитами Ni/TiO₂ в 1M NaOH при 298 K

Электрод	a , В	b , В	i_0 , A/cm ²	α
Ni	-0,480	-0,128	$1,78 \times 10^{-4}$	0,46
Ni/TiO ₂ (2 г/дм ³ TiO ₂ в электролите)	-0,412	-0,124	$4,76 \times 10^{-4}$	0,48
Ni/TiO ₂ (5 г/дм ³ TiO ₂ в электролите)	-0,363	-0,122	$1,06 \times 10^{-3}$	0,48

химической реакции. Полученные зависимости хорошо выпрямляются в тафелевских координатах, откуда были вычислены константы в уравнении Тафеля (a и b), а также плотности тока обмена (i_0) и коэффициенты переноса (α) реакции выделения водорода (табл. 3). Очевидно, что возрастание плотности тока обмена при внедрении частиц TiO₂ в никелевую матрицу указывает на проявление электрокаталитического эффекта.

Принято считать, что механизм реакции электрохимического выделения водорода в водных щелочных растворах включает несколько элементарных стадий [38]: электровосстановление водорода из молекул воды с образованием адсорбированных атомов водорода (реакция (4), стадия Фольмера), электрохимическая десорбция (реакция (5), стадия Гейровского) и так называемая химическая десорбция (реакция (6), стадия Тафеля).



Вычисленные значения тафелевского наклона, близкие к 120 мВ (то есть коэффи-

циенты переноса около 0,5), свидетельствуют в пользу того, что лимитирующей стадией реакции выделения водорода является стадия разряда (4), за которой следует стадия электрохимической десорбции (5) [38, 39].

Однако метод поляризационных кривых не позволяет получить детальную информацию о причинах изменения электрокаталитических свойств покрытия. Поэтому в данном исследовании использовали метод спектроскопии электродного импеданса. Измерения импеданса были проведены в растворе 1M NaOH при двух значениях водородного перенапряжения: $\eta = -50$ мВ и $\eta = -100$ мВ (равновесный потенциал водородного электрода вычислен по уравнению Нернста на основе данных о pH электролита).

Полученные диаграммы Найквиста (рис. 10) представляют собой деформированные полуокружности, свидетельствующие о том, что электрохимический процесс контролируется стадией переноса заряда и происходит на неоднородной электродной поверхности. Такое поведение можно описать так называемым элементом постоянной фазы (CPE) [40]. Для моделирования была использована эквивалентная электрическая схема, изображенная на

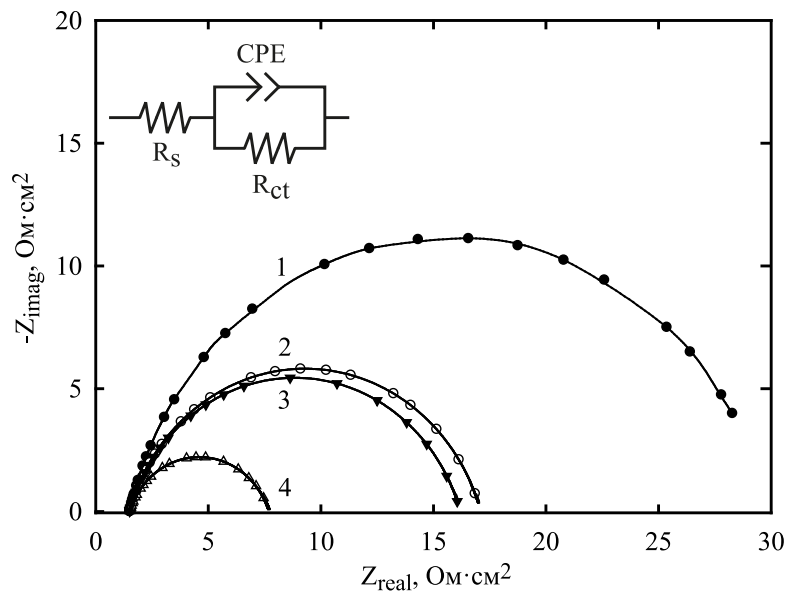


Рис. 10. Диаграммы Найквиста для реакции электровыделения водорода в 1М NaOH при 298 К на поверхности электрокатализаторов, осажденных из электролитов на основе НЭР: 1 и 2 – никель; 3 и 4 – композиционное покрытие Ni/TiO₂ из электролита, содержащего 5 г/дм³ TiO₂. Измерения проведены при перенапряжении катодного выделения водорода (мВ): –50 (1 и 3) и –100 (2 и 4).

Таблица 4. Вычисленные параметры импеданса реакции электровыделения водорода на покрытиях никелем и композитами Ni/TiO₂ в 1М NaOH при 298 К

Электрод	Перенапряжение η , мВ	Параметры			
		R_s , Ом	R_{ct} , Ом см ²	$Q \times 10^6$, Ом ⁻¹ с ⁿ см ⁻²	n
Ni	–50	1,5	28,4	114,5	0,848
	–100	1,5	15,6	125,6	0,816
Ni/TiO ₂ (5 г/дм ³ TiO ₂ в электролите)	–50	1,5	14,4	158,3	0,808
	–100	1,5	6,2	171,4	0,790

вставке рис. 10. Данная эквивалентная схема включает омическое сопротивление раствора (R_s), поляризационное сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}) и элемент постоянной фазы (CPE).

Известно, что импеданс элемента постоянной фазы определяется следующим образом [41]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1}, \quad (7)$$

где Q – некоторая константа; $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; ω – угловая частота переменного тока; n – безразмерный эмпирический показатель степени, обусловленный неоднородностью электродной поверхности.

Экспериментальные данные на рис. 10 показаны точками, а сплошные линии получены путем аппроксимации с использованием принятой эквивалентной электрической схемы. Вычисленные кинетические параметры приведены в табл. 4.

При анализе полученных данных следует учитывать, что поляризационное сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}) может рассматриваться как параметр, однозначно характеризующий кинетические возможности электрохи-

мического процесса. Как и следовало ожидать, увеличение катодной поляризации приводит к уменьшению поляризационного сопротивления вследствие снижения активационного барьера переноса заряда. При прочих равных условиях введение частиц диоксида титана в никелевую матрицу вызывает заметное снижение поляризационного сопротивления, что хорошо согласуется с вышеописанным увеличением плотности тока обмена (табл. 3) и подтверждает возрастание электрокаталитической активности композиционных осадков Ni/TiO₂ в сравнении с никелевым покрытием.

Безразмерный показатель степени n в уравнении (7) характеризует степень энергетической и геометрической неоднородности электродной поверхности. Для «идеально гладких» однородных поверхностей (например, для поверхности жидкого ртутного электрода) $n = 1$. При увеличении степени неоднородности поверхности величина этого показателя снижается. Из полученных данных вытекает, что поверхность никелевого и никель/диоксидтитанового электродов является неоднородной ($n < 1$), причем степень неоднородности

усиливается при включении частиц TiO_2 в металлическую матрицу (наблюдается снижение n).

Множитель Q в уравнении (7) часто связывают с величиной емкости двойного электрического слоя. По этой причине изменение параметра Q характеризует соответствующее изменение истинной площади поверхности электрода (точнее сказать, площади поверхности, доступной для электрохимической реакции). Сопоставляя значения Q для никеля и никель/диоксид-титанового композита, осажденных из электролита на основе НЭР, можно прийти к выводу, что наибольшие значения Q отвечают наименьшим эмпирическим константам n . Анализ полученных данных позволяет прийти к выводу, что, хотя истинная площадь электродной поверхности возрастает при внедрении частиц диоксида титана в никелевую матрицу (наблюдается увеличение Q), все же этот эффект сравнительно невелик и он, очевидно, не может быть единственной причиной существенного увеличения скорости электродной реакции выделения водорода (то есть снижения поляризационного сопротивления). Таким образом, обнаруженный электрокаталитический эффект композиционного покрытия Ni/TiO_2 является истинным, то есть обусловлен не только (и не столько) простым увеличением площади электродной поверхности, но, прежде всего, увеличением концентрации активных центров на поверхности катализатора и(или) повышением их активности.

Электрокаталитическое действие частиц диоксида титана, внедряющихся в гальванически осажденную металлическую матрицу, связывается с образованием на электродной поверхности дополнительных активных центров, состоящих из оксида титана TiO_2 и его протонированных форм, где реализуются редокс-пары $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{TiOOH}$ [42–46]. Известно, что наличие редокс-пар на поверхности электрода с участием ионов металлов в промежуточных степенях окисления способствует возрастанию электрокаталитической активности [47]. Кроме того, отмечалось, что хотя диоксид титана сам по себе обладает сравнительно низкой электрокаталитической активностью, но благодаря ярко выраженным полупроводниковым свойствам может взаимодействовать с уровнем Ферми металлического никеля, стимулируя его электрокаталитическую активность [20].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что из электролита на основе низкотемпературного эвтектического раствори-

теля (эвтектическая смесь хлорида холина и этиленгликоля), содержащего $1\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дополнительно введенную воду (суммарное содержание 15 моль/дм^3), а также дисперсную фазу TiO_2 (до 10 г/дм^3 нанопорошка Degussa P 25), возможно осаждение композиционных покрытий Ni/TiO_2 , включающих до $10 \text{ мас.}\%$ диоксида титана. Экспериментальные данные по зависимости содержания частиц дисперсной фазы в покрытии от их концентрации в электролите и плотности тока хорошо описываются кинетической моделью, предложенной Гульельми. При этом адсорбционный коэффициент $k = 17,5$ заметно выше величины, вычисленной ранее для осаждения композита Ni/TiO_2 из водного электролита ($k = 5,3$). Последнее указывает на более прочную адсорбцию частиц TiO_2 на поверхности растущего никелевого осадка при осаждении из электролита на основе НЭР (по сравнению с водными системами). При этом адсорбция частиц диоксида титана на поверхности приводит к торможению разряда ионов никеля.

2. На основании экспериментальных данных, полученных с использованием методов линейной вольтамперометрии и спектроскопии электродного импеданса, показано, что при внедрении частиц дисперсной фазы TiO_2 в никелевую матрицу, осаждаемую в электролите на основе НЭР, наблюдается существенное возрастание электрокаталитической активности полученных покрытий в реакции катодного выделения водорода в щелочном водном растворе. Увеличение электрокаталитической активности обусловлено не только возрастанием истинной площади электродной поверхности, но и повышением концентрации активных центров в результате возникновения дополнительных поверхностных редокс-пар с участием ионов титана в промежуточных степенях окисления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта, финансируемого Министерством образования и науки Украины (номер 0121U109551).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Ahmad, Y.H., Mohamed A.M.A., Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: a review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, p. 1942.
 4. Gibb, A., Vorobjovs, A., Jagoda, Z., Winiarski, J., et al., Electrodeposition and characterisation of Ni/gelatin microgels coatings, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 2020, vol. 98, p. 15.
 5. Hou, Y., Peng, Z., Liang, J., Fu, S., Ni-Ti nanocomposite coatings electro-codeposited from deep eutectic solvent containing Ti nanoparticles, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, 042502.
 6. Winiarski, J., Niciejewska, A., Ryl, J., Darowicki, K., et al., Ni/cerium molybdenum oxide hydrate microflakes composite coatings electrodeposited from choline chloride: ethylene glycol deep eutectic solvent, *Materials*, 2020, vol. 13, 924.
 7. Li, R., Hou, Y., Liang, J., Electro-codeposition of Ni-SiO₂ nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with improved corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 367, p. 449.
 8. 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.
 9. Li, R., Hou, Y., Liu, B., Wang, D., et al., Electrodeposition of homogenous Ni/SiO₂ nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with in-situ synthesized SiO₂ nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 1272.
 10. Dehgahi, S., Amini, R., Alizadeh, M., Corrosion, passivation and wear behaviors of electrodeposited Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 304, p. 502.
 11. Eroglu, D., West, A.C., Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. D354-D360.
 12. Mohan Reddy, R., Praveen, B.M., Praveen Kumar, C.M., Corrosion behaviour and characterisation of Ni-Nb₂O₅ composites prepared by pulse electrodeposition, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 179.
 13. Mohan Reddy, R., Praveen, B.M., Praveen Kumar C.M., Venkatesha, T.V., Ni-Si₃N₄: electrodeposition, properties and corrosion behaviour, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 258.
 14. Baghery, P., Farzam, M., Mousavi, A.B., Hosseini, M., Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, vol. 204, p. 3804.
 15. Parida, G., Chaira, D., Chopkar, M., Basu, A., Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2011, vol. 205, p. 4871.
 16. Thiemig, D., Bund, A., Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, vol. 202, p. 2976.
 17. Chen, W., Gao, W., Sol-enhanced electroplating of nanostructured Ni-TiO₂ composite coatings. The effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 6865.
 18. Spanou, S., Kontos, A.I., Siokou, A., Kontos, A.G., et al., Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 324.
 19. Sknar, Yu.E., Savchuk, O.O., Sknar, I.V., Danilov, F.I., Properties of Ni-TiO₂ composites electrodeposited from methanesulfonate electrolyte, *Funct. Mater.*, 2017, vol. 24, p. 469.
 20. Gómez, M.J., Lucci, R.O., Franceschini, E.A., Lacconi, G.I., Effect of TiO₂ content on Ni/TiO₂ composites electrodeposited on SS316L for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 378, 138136.
 21. Danilov, F.I., Kityk, A.A., Shaiderov, D.A., Bogdanov, D.A., et al., Electrodeposition of Ni-TiO₂ composite coatings using electrolyte based on a deep eutectic solvent, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 138.
 22. Protsenko, V.S., Bogdanov, D.A., Korniy, S.A., Kityk, A.A., et al., Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 24604.
 23. Protsenko, V.S., Bogdanov, D.A., Kityk, A.A., Korniy, S.A., et al., Ni-TiO₂ functional composite coatings deposited from an electrolyte based on a choline-containing ionic liquid, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, vol. 93, p. 1525.
 24. Smith, E.L., Abbott, A.P., Ryder, K.S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11060.
 25. Hansen, B.B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., et al., Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications, *Chem. Rev.*, 2021, vol. 121, p. 1232.
 26. Smith, E.L., Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now? *Trans. Inst. Met. Finish.*, 2013, vol. 91, p. 241.
 27. Abbott, A.P., Ballantyne, A., Harris, R.C., Juma, J.A., et al., A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 176, p. 718.
 28. 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.
 29. Kovač, A., Paranos, M., Marciuč, D., Hydrogen in energy transition: a review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 10016.
 30. Vasil'eva, E.A., Smenova, I.V., Protsenko, V.S., Konstantinova, et al., Electrodeposition of hard iron-zirconia dioxide composite coatings from a methanesulfonate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, p. 1735.

31. Protsenko, V.S., Vasil'eva, E.A., Smenova, I.V., Danilov, F.I., Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, p. 283.
32. Protsenko, V.S., Vasil'eva, E.A., Smenova, I.V., Baskevich, A.S., et al., Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 65.
33. Vasil'eva, E.A., Tsurkan, A.V., Protsenko, V.S., Danilov, F.I., Electrodeposition of composite Fe–TiO₂ coatings from methanesulfonate electrolyte, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, vol. 52, p. 532.
34. Guglielmi, N., Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, p. 1009.
35. Łosiewicz, B., Electrodeposition mechanism of composite coatings, *Solid State Phenom.*, 2015, vol. 228, p. 65.
36. Eftekhari, A., Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 11053.
37. Ganci, F., Bagnuet, T., Aiello, G., Cusumano, V., et al., Nanostructured Ni based anode and cathode for alkaline water electrolyzers, *Energies*, 2019, vol. 12, p. 3669.
38. Safizadeh, F., Ghali, E., Houlachi, G., Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 256.
39. Lasia, A., Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 19484.
40. Mulder, W.H., Sluyters, J.H., An explanation of depressed semi-circular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions, *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 33, p. 303.
41. Rammelt, U., Reinhard, G., On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes, *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, p. 1045.
42. Gierlotka, D., Rówiński, E., Budniok, A., Łagiewka, E., Production and properties of electrolytic Ni–P–TiO₂ composite layers, *J. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 27, p. 1349.
43. Kullaiiah, R., Elias, L., Hegde, A.C., Effect of TiO₂ nanoparticles on hydrogen evolution reaction activity of Ni coatings, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2018, vol. 25, p. 472.
44. Shibli, S.M.A., Sebeelamol, J.N., Development of Fe₂O₃–TiO₂ mixed oxide incorporated Ni–P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 2271.
45. Danilov, F.I., Tsurkan, A.V., Vasil'eva, E.A., Protsenko, V.S., Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 7363.
46. Protsenko, V.S., Tsurkan, A.V., Vasil'eva, E.A., Baskevich, A.S., et al., Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings, *Mater. Res. Bull.*, 2018, vol. 100, p. 32.
47. Trasatti, S., Physical electrochemistry of ceramic oxides, *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, p. 225.

Summary

Kinetics of electrodeposition of composite Ni/TiO₂ coatings was studied using the electrolyte based on a deep eutectic solvent (DES) containing choline chloride, ethylene glycol, water additive, and nickel chloride. Degussa P 25 nanopowder was used as a dispersed phase in the electrolyte (1–10 g dm³). The developed electrolyte allows depositing composite coatings with the content of titanium dioxide reaching ~ 10 wt.%. The electrolytic deposition of the composite was shown to obey Guglielmi's kinetic model. The main parameters of co-deposition of TiO₂ particles into a nickel matrix were determined in the framework of this kinetic model. The co-deposition of titanium dioxide was found to inhibit the reaction of the nickel ions discharge. Electrocatalytic properties of the prepared composite Ni/TiO₂ coatings were evaluated with respect to the hydrogen evolution reaction in an aqueous alkaline solution. A noticeable improvement in the electrocatalytic activity was observed when titanium dioxide particles were introduced into an electrodeposited nickel matrix.

Keywords: electrodeposition, nickel, titanium dioxide, composite coating, deep eutectic solvent, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction