





УДК 544.65

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ І МЕХАНІЗМУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ІОНІВ Ni(II) ПРИ ОСАДЖЕННІ НІКЕЛЮ І КОМПЗИТІВ Ni–TiO₂ З НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА**В.С. Проценко^а, Д.А. Богданов^б, Т.Є. Бутиріна^с, Ф.Й. Данилов^д***ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпро, просп. Гагаріна, 8, 49005, Україна*

- a) ✉ vprotsenko7@gmail.com,
b) ✉ bogdanov95@yahoo.co.jp,
c) ✉ butan@email.ua,
d) ✉ fdanilov@optima.com.ua

-  <https://orcid.org/0000-0002-5959-0426>
 <https://orcid.org/0000-0002-6741-9901>
 <https://orcid.org/0000-0002-0619-6783>
 <https://orcid.org/0000-0001-6058-6056>

Уперше вивчені кінетичні закономірності процесу розряду іонів нікелю з електроліту на основі нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників. Дослідження проведено з використанням електролітів на основі ethaline – рідкої евтектичної суміші холін хлориду і етиленгліколю у молярному співвідношенні 1:2, відповідно, у якій розчиняли 1 М NiCl₂·6H₂O. Показано, що уявні коефіцієнти перенесення для електрохімічного процесу у системі Ni(II)/Ni(0) в ethaline дорівнюють $\alpha=0.309$ і $\beta=0.255$ для анодної і катодної реакцій, відповідно. Отримані значення важко інтерпретувати в рамках відомих критеріїв стадійності. Для пояснення цього ефекту застосовано теоретичні уявлення, запропоновані Гілеаді, згідно з якими при електроосадженні металів електричний заряд переноситься через межу поділу фаз металевими іонами, а не електронами, і тому потенційний енергетичний бар'єр в подвійному електричному шарі стає сильно несиметричним (відхилення коефіцієнту перенесення від 0.5). Виявлено, що при введенні частинок TiO₂ (0-10 г/дм³) до електроліту на основі ethaline спостерігається гальмування електрохімічного відновлення іонів нікелю(II) унаслідок часткового блокування поверхні електроду адсорбованими колоїдними частинками діоксиду титану.

Ключові слова: кінетика і механізм, електрохімічна реакція, іони нікелю, низькотемпературний евтектичний розчинник, коефіцієнт перенесення, енергетичний бар'єр, електроосадження композитів, діоксид титану, адсорбція.

Вступ

Електрохімічно осаджені покриття нікель–діоксид титану привертають значну увагу через їх привабливі функціональні властивості. Так, впровадження дисперсних частинок у нікелеву електроосаджену матрицю сприяє підвищенню мікротвердості, зносостійкості та корозійної стійкості [1–4], надає фотоіндуковану гідрофільність і фотокаталітичну активність, що визначає здатність покриттів до самоочищення [5], а також можливість використання для фотокаталітичного очищення стічних вод від органічних забруднювачів [6, 7]. Окрім того, електроосаджені Ni–TiO₂ композити можуть бути використані як електрокаталізатори у паливних елементах для окислення метанолу [8], а також при виділенні водню і кисню шляхом електролізу води [9, 10].

Традиційно гальванопокриття Ni–TiO₂ осаджують з використанням "звичайних" водних електролітів [1–6, 8]. Втім, нещодавно, було показано, що покриття Ni–TiO₂ можна отримувати з електролітів на основі нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DESs) [7, 9, 10]. DES являють собою аналоги низькотемпературних іонних рідин і є евтектичними сумішами певних органічних і органічних сполук, в яких за рахунок взаємодії між компонентами відбувається електролітична дисоціація [11, 12]. На відміну від "звичайних" іонних рідин, DES є дешевими, доступними і екологічно прийнятними середовищами для використання у різноманітних галузях науки і виробництва, зокрема, в електрохімії і електрохімічному електроосадженні [11–14].

Розробка і удосконалення процесів електроосадження композиційних покриттів Ni–TiO₂ немислимі без встановлення особливостей кінетики і механізму електродних процесів, що відбуваються на катоді. Незважаючи на наявні дані стосовно впливу умов електролізу на склад, мікроструктуру, морфологію поверхні і різноманітні властивості утворюваних електролітичних покриттів нікелем і композитом Ni–TiO₂ з електролітів на основі DES [7, 9, 10, 14–16], наразі

нез'ясованими залишаються питання стосовно стадійного характеру перенесення заряду при розряді іонів нікелю. Вплив частинок діоксиду титану на кінетику процесу розряду іонів Ni(II) з електроліту на основі DES ще не встановлений. Без накопичення і узагальнення таких даних неможлива розробка рекомендацій стосовно методик керованого синтезу композиційних покриттів із прогнозованим складом і електрокаталітичними властивостями.

Тому метою даної роботи було визначення особливостей механізму стадійного перенесення заряду для процесу електроосадження/ електророзчинення нікелю з електроліту на основі DES та встановлення характер впливу на цей процес сумісного процесу впровадження частинок діоксиду титану у електроосажену металеву матрицю.

Методика експерименту

У роботі використовували низькотемпературний евтектичний розчинник ethaline, що є евтектичною сумішшю холін хлориду і етиленгліколю (у молярному співвідношенні 1:2, відповідно) [11]. Синтез цього DES, а також електроліту, що містить 1 М NiCl₂·6H₂O та 0–10 г/дм³ TiO₂ (Degussa P 25, середній діаметр частинок 25–30 нм) здійснювали за методиками, детально описаними раніше [7, 9, 16, 17].

Розчинник ethaline готували змішуванням компонентів при температурі приблизно 70°C за умов перемішування магнітною мішалкою до утворення однорідної рідини. Далі при тій же температурі і безперервному перемішуванні вводили розрахункову кількість твердої солі NiCl₂·6H₂O, перемішування продовжували до повного розчинення твердих кристалів. Наважку нанопорошку діоксиду титану вводили в отриманий електроліт і далі отриману систему піддавали обробці в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-А (частота 22,4 кГц, питома потужність 340 Вт/дм³, тривалість 1 година) для забезпечення рівномірного розподілу колоїдних часточок по об'єму рідини. Таку ж ультразвукову обробку проводили перед кожним експериментом з електроосадження.

Електролітичне осадження покриттів проводили на платиновому електроді (0,28 см²), впаяному у скло. Протиелектродом слугувала нікелева пластинка (видима площа поверхні ~2 см²). Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі (стабілізоване джерело живлення Electronics 30V 6A) при катодній густині струму 10 мА/см² і температурі 40°C. Тривалість електролізу підбирали таким чином, щоб товщина покриттів становила близько 10 мкм. Методика аналізу хімічного складу композиційного покриття Ni–TiO₂ описана в роботі [7].

Вольтамперні дослідження (лінійна вольтамперометрія) проводили у скляній термостатованій комірці (40°C) за триелектродною схемою. При цьому робочим електродом була платинова пластинка зі свіжеосадженим шаром нікелю (або, в окремих випадках, композитом Ni–TiO₂, про що окремо зазначено в тексті), отриманим відповідно до описаної вище методики з електроліту на основі ethaline. Допоміжним електродом слугувала нікелева пластинка (~2 см²). Потенціали вимірювали відносно срібної проволочки, що використовується в DES на основі холін хлориду як квазі-електрод порівняння [7, 17].

Всі електрохімічні дослідження проводили за допомогою потенціостата Reference 3000 (Gamry, США). Омична складова електродних потенціалів вимірювалася і автоматично компенсувалася за допомогою компенсатора, вбудованого в потенціостат. Швидкість розгортки потенціалу варіювали в межах від 20 до 100 мВ/с.

Результати та їх обговорення

Рис. 1 показує катодні і анодні ділянки поляризаційних кривих, отриманих на нікелевому електроді в розчиннику ethaline та в ethaline, що містить розчинену сіль NiCl₂·6H₂O. Як видно, у Ni-вмісному електроліті хвиля катодного струму електровідновлення іонів Ni(II), розташована при потенціалах, що на 150–200 мВ позитивніші, ніж ті, що відповідають хвилі електровідновлення компонентів фонового електроліту. Таким чином, процес відновлення іонів Ni(II) з утворенням осаду металічного нікелю відбувається практично зі 100% виходом за струмом, що підтверджується даними незалежних гравіметричних вимірювань (в інтервалі густин струму до ~10 мА/см²). Криві аналогічного вигляду були отримані у роботах [17, 18] в електролітах зі складами, близькими до використаного в даному дослідженні. Слід зазначити, що

анодні ділянки поляризаційної залежності для електролітів обох складів практично збігаються. Це означає, що наявність іонів Ni(II) у електроліті не впливає на анодний процес розчинення металевго нікелю.

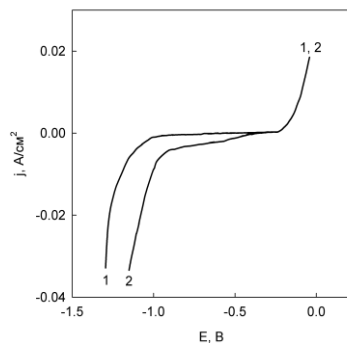


Рисунок 1. Поляризаційні криві, отримані на нікелевому електроді в ethaline (1) та в розчині 1 М NiCl₂·6H₂O в ethaline (2)

Слід зазначити, що поляризаційні криві, наведені на рис. 1, отримані при швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с. Збільшення швидкості сканування до 50 та 100 мВ/с практично не впливає на вигляд і розташування кривих, що вказує на відсутність дифузійних обмежень. Всі поляризаційні криві, зображені на наступних рисунках, зареєстровані при швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с.

При вивченні механізму будь-якого електрохімічного процесу, у брутто-реакції якого беруть участь кілька електронів, принциповим є питання стосовно того, перенесення якого електрону є уповільненою стадією реакції. Зазвичай вважається, що одночасне перенесення кількох електронів вимагає вельми високої енергії активації, ніж при послідовному перенесенні, і тому в елементарному акті перенесення заряду найбільш ймовірним є участь тільки одного електрона [19]. Є всі підстави вважати, що така закономірність буде справедливою і для електрохімічного осадження нікелю з DES.

Для встановлення стадії з уповільненим перенесенням електрона використовують низку критеріїв, які переважно ґрунтуються на порівняння тафелівських нахилів відповідних катодних і анодних ділянок поляризаційних залежностей [20]. На рис. 2 наведені відповідні ділянки катодного та анодного сегменту поляризаційної кривої катодного електроосадження та анодного розчинення нікелю, відповідно.

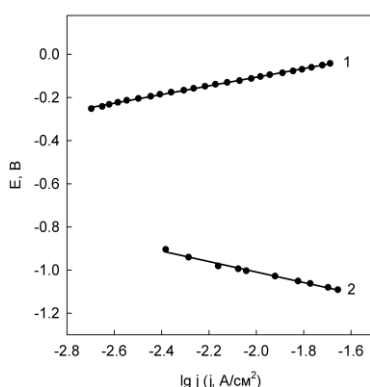


Рисунок 2. Фрагменти поляризаційних кривих анодного розчинення (1) і катодного осадження (2) нікелю в тафелівських координатах. Електроліт – 1 М розчин NiCl₂·6H₂O в ethaline (2)

Видно, що при достатньому віддаленні від рівноваги як анодна, так і катодна ділянки поляризаційної кривої добре спрямляються в координатах рівняння Тафеля, звідки були визначені уявні коефіцієнти перенесення: $\alpha=0.309$ та $\beta=0.255$ для анодної та катодної реакцій, відповідно.

Втім, застосування відомих критеріїв стадійності наштовхується на труднощі, оскільки сума уявних коефіцієнтів перенесення для катодної та анодної реакцій повинна дорівнювати

загальній кількості електронів, що беруть участь у процесі (в даному випадку, очевидно, це два електрони) [20], що явно не виконується у даному випадку.

Слід зазначити, що на можливість реалізації такої ситуації при електрохімічному осадженні/розчиненні металів вказувалося у роботі Гілеаді [21], де було підкреслено, що електричний заряд в таких процесах переноситься через межу поділу фаз металевими іонами, а не електронами. Тому іони металу мігрують у сильному електричному полі подвійного електричного шару, що створює передумови для сильно вираженої несиметричності потенціального бар'єру. При цьому у випадку, коли металічний іон пов'язаний у комплекс з аніонами з утворенням негативно зарядженого комплексного іона (а саме така ситуація характерна для осадження нікелю з ethaline, де іони нікелю існують у формі комплексів $[\text{NiCl}_3(\text{Eg})_3]^-$ та $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, де Eg – етиленгліколь [17]), уявні коефіцієнти перенесення визначаються співвідношенням між товщинами частин подвійного електричного шару, обмежених внутрішньою і зовнішньою площинами Гельмгольца [21]:

$$\alpha + \beta = \delta_{\text{ІНР}} / \delta_{\text{ОНР}} \quad (1)$$

де $\delta_{\text{ІНР}} / \delta_{\text{ОНР}}$ – відношення товщин частин ПЕШ, обмежених внутрішньою і зовнішньою площинами Гельмгольца, відповідно.

Якщо підставити отримані експериментально величини α і β для катодного осадження/анодного розчинення нікелю в ethaline, то відповідно до рівняння (1) виходить, що $\delta_{\text{ІНР}} / \delta_{\text{ОНР}} = 0.564$. Отже, звідси випливає, що електроактивні нікельовмісні комплексні аніони при осадженні нікелю з DES специфічно адсорбовані на поверхні електрода і розташовані на внутрішній площині Гельмгольца. Згідно з розрахунками [22], така ситуація часто реалізується при осадженні металів і означає, що активований комплекс при перенесенні заряду у процесі осадження металів часто розташовується ближче до початкового (вихідного) стану, ніж до стану продуктів. Таким чином, сильно занижений (у порівнянні зі "звичайним" значенням 0.5) коефіцієнт перенесення при розряді іонів нікелю з DES відповідно до концепції, розвинутої Гілеаді, обумовлений сильною несиметричністю потенціального енергетичного бар'єру.

Що стосується природи уповільненої стадії перенесення заряду (перший чи другий електрон), то ми схилиємося до думки, що в даному випадку швидкістю визначальною є стадія за участю першого електрона (у катодному напрямку процесу), що є типовою ситуацією для електроосадження різноманітних металів [21]. Справді, якщо б уповільненим було перенесення заряду за участю другого електрона (при рівноважному перенесенні першого), то за рахунок наявності попередньої рівноважної реакції уявний коефіцієнт перенесення перевищував би одиничне значення (навіть за умови сильної несиметричності енергетичного бар'єру) [21], що явно суперечить отриманим експериментальним даним.

З поляризаційних кривих, наведених на рис. 3, випливає, що додавання частинок TiO_2 до ethaline практично не впливає на вигляд і розташування поляризаційної кривої. Це означає, що частинки діоксиду титану в даній системі є електрохімічно неактивними. На цьому ж рисунку для порівняння наведена поляризаційна крива платиновому електроду в фоновому електроліті (ethaline), де, як і очікувалося, перенапряга катодного процесу суттєво нижча, ніж на нікелевому електроді.

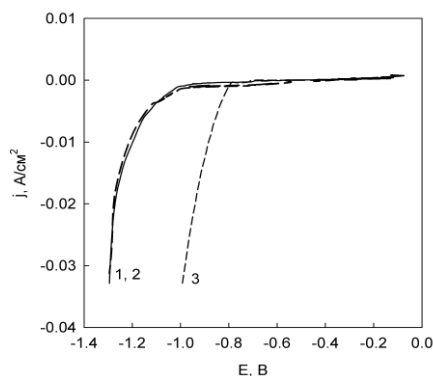


Рисунок 3. Поліаризаційні криві, отримані на нікелевому електроді в ethaline (1), в ethaline + 5 г/дм³ TiO_2 (2), а також в в ethaline на платиновому електроді (3)

Однак, як встановлено раніше, частинки TiO₂ здатні вбудовуватися у нікелеву матрицю в процесі електроосадження з розчину на основі ethaline [7, 9, 10]. Залежність вмісту дисперсної фази в утворюваному композиційному покритті від концентрації діоксиду титану в колоїдному електроліті наведена в табл. 1. Напевне, процес впровадження частинок TiO₂ в нікелеву матрицю відбувається за рахунок адсорбції частинок оксидної фази, що необоротно адсорбуються на свіжеутворюваній металевій поверхні, яка постійно оновлюється за рахунок електроосадження, та подальшого "зарощування" адсорбованих часточок [7, 9]. При цьому частинки TiO₂, що адсорбувалися на поверхні нікелевої матриці і, як показано вище, є електрохімічно неактивними, повинні частково блокувати електродну поверхню. В такому разі повинно спостерігатися гальмування електрохімічної реакції розряду іонів нікелю.

Таблиця 1. Залежність вмісту діоксиду титану в композиційному покритті Ni–TiO₂ від концентрації TiO₂ в електроліті на основі ethaline

Концентрація TiO ₂ в електроліті, г/дм ³	Вміст дисперсної фази в покритті, мас.%
1	7.80
2	8.40
5	9.95
10	10.05

Дійсно, як випливає з даних рис. 4, при введенні TiO₂ до складу електроліту та збільшенні його концентрації спостерігається помітний зсув ділянки поляризаційної кривої, що відповідає процесу розряду іонів Ni(II), у бік більш негативних значень електродного потенціалу (тобто інгібування електродної реакції). При відносно високому вмісті TiO₂ в електроліті і при достатньо високих катодних густинах струму можливо досягнення потенціалів, коли починається електрохімічне розкладання компонентів розчинника ethaline. Це приводить до помітного зниження виходу за струмом реакції осадження нікелю (менше 100%).

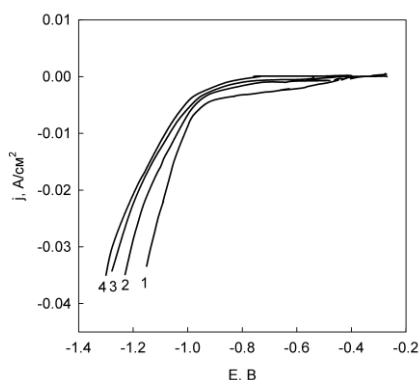


Рисунок 4. Поліаризаційні криві, отримані на нікелевому електроді в розчині 1 М NiCl₂·6H₂O в ethaline, що містить TiO₂, г/дм³: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10

Для того щоб підтвердити механізм інгібування реакції електроосадження нікелю в ethaline за рахунок часткового блокування електродної поверхні інертними часточками діоксиду титану, впровадженими в покриття, були порівняні поляризаційні криві розряду іонів нікелю, отримані на "чистому" нікелевому електроді і електроді, виготовленому з композиту Ni–TiO₂, електроосадженого з досліджуваного електроліту (рис. 5). Як видно з отриманих даних, при проведенні катодного відновлення іонів нікелю на свіжеосадженому композиційному покритті Ni–TiO₂, спостерігається помітне гальмування електрохімічної реакції розряду іонів нікелю. В цьому випадку ділянки поверхні, де локалізовані впроваджені в нікелеву матрицю частинки діоксиду титану, є аналогами частково заблокованих ділянок поверхні електроду за рахунок адсорбції TiO₂ при проведенні процесу в колоїдному електроліті. Очевидно, що ефект відповідного зсуву поляризаційної кривої в бік більш негативних потенціалів абсолютно аналогічний тому, що проявляється для кривих 2–4 на рис. 4.

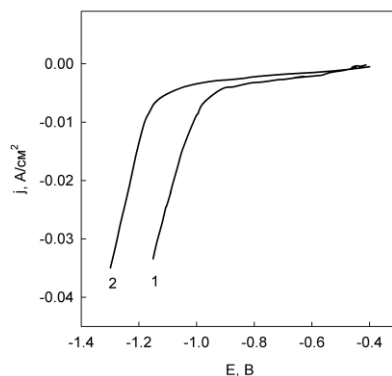


Рисунок 5. Поляризаційні криві, отримані на нікелевому електроді (1) і на електроосадженому композиційному покритті Ni–TiO₂ (10 мас.% TiO₂) (2) в розчині 1 М NiCl₂·6H₂O в ethaline

Висновки

Отримані експериментальні дані про уявні коефіцієнти перенесення для електрохімічної реакції, що відбувається у системі Ni(II)/Ni(0) в ethaline, можуть бути інтерпретовані в рамках теоретичної концепції, розвинутої Гілеади, відповідно до якої сильне відхилення коефіцієнту перенесення катодної реакції від 0.5 при осадженні металів пояснюється тим, що електричний заряд переноситься через межу поділу фаз металевими іонами, а не електронами, що створює передумови для сильно вираженої несиметричності потенціального бар'єру.

При осадженні композиційного покриття Ni–TiO₂ з електроліту на основі ethaline відіграють роль своєрідних поверхнево-активних інгібіторів, що помітно гальмують процес розряду іонів Ni(II).

References

1. Thiemig D., Bund A. Characterization of electrodeposited Ni–TiO₂ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, **2008**, 202, 2976-2984. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.035>
2. Chen W., Gao W. Sol-enhanced electroplating of nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings – the effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties. *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 6865-6871. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.079>
3. Chen W., He Y., Gao W. Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **2010**, 204, 2487-2492. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.036>
4. Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M. The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni–TiO₂ nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates. *Surface and Coatings Technology*, **2015**, 262, 173-183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.042>
5. Spanou S., Kontos A.I., Siokou A., Kontos A.G., Vaenas N., Falaras P., Pavlatou E.A. Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites. *Electrochimica Acta*, **2013**, 105, 324-332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.174>
6. Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M. The photoinduced activity of Ni–TiO₂/TiO₂ multilayer nanocomposites synthesized by pulse electrodeposition technique. *International Journal of Electrochemical Science*, **2017**, 12, 5121-5141. <http://dx.doi.org/10.20964/2017.06.50>
7. Danilov F.I., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Protsenko V.S. Electrodeposition of Ni–TiO₂ composite coatings using electrolyte based on a deep eutectic solvent. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **2019**, 55, 138-149. <http://dx.doi.org/10.3103/S106837551902008X>
8. Abdel Aal A., Hassan H.B. Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, 477, 652-656. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.116>
9. Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Kityk A.A., Baskevich A.S., Danilov F.I. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 24604-24616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.188>

10. Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Kityk A.A., Korniy S.A., Danilov F.I. Ni–TiO₂ functional composite coatings deposited from an electrolyte based on a choline-containing ionic liquid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2020**, 93, 1525-1532. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427220100067>
11. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 11060-11082. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300162p>
12. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 7108-7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
13. Tomé L.I.N., Baião V., da Silva W., Brett C.M.A. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, **2018**, 10, 30-50. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>
14. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2008**, 86, 196-204. <http://dx.doi.org/10.1179/174591908X327590>
15. Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 15673-15686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188>
16. 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**, 53, 1131-1138. <http://dx.doi.org/10.1134/S2070205118010203>
17. 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**, 245, 133-145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.144>
18. Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2008**, 86, 234-240. <http://dx.doi.org/10.1179/174591908X327581>
19. Krishtalik L.I. *Electrode reactions: mechanism of elementary act*. Moscow: Nauka, 1979 [in Rus]. Кришталик Л.И. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. М.: Наука, 1979.
20. Losev V.V. Mechanism of consecutive electrode processes on amalgams. In *Outcomes of science and engineering. Electrochemistry*. Moscow: VINITI; 1971; Vol. 6, p 65-164 [in Rus]. Лосев В.В. Механизм стадийных электродных процессов на амальгамах. В *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1971; Т. 6, с. 65-164.
21. Gileadi E. The enigma of metal deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 660, 247-253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.025>
22. Gileadi E. Charge and mass transfer across the metal/solution interface. *Israel Journal of Chemistry*, **2008**, 48, 121-131. <http://dx.doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.121>

Надіслано до редакції 11 січня 2021 р.

В.С. Проценко, Д.А. Богданов, Т.Е. Бутырина, Ф.И. Данилов. Особенности кинетики и механизма электровосстановления ионов Ni(II) при осаждении никеля и композитов Ni–TiO₂ из низкотемпературного эвтектического растворителя.

Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина

Впервые исследованы кинетические закономерности процесса разряда ионов никеля из электролита на основе нового типа ионных жидкостей – низкотемпературных эвтектических растворителей. Исследование проведено с использованием электролитов на основе ethaline – жидкой эвтектической смеси хлорида холина и этиленгликоля в молярном соотношении 1:2, соответственно, в которой растворяли 1 М NiCl₂·6H₂O. Показано, что кажущиеся коэффициенты переноса для электрохимического процесса в системе Ni(II)/Ni(0) в ethaline равны $\alpha=0.309$ и $\beta=0.255$ для анодной и катодной реакций, соответственно. Полученные значения трудно интерпретировать в рамках известных критериев стадийности. Для объяснения этого эффекта использованы теоретические представления, предложенные Гилеади, согласно которым при электроосаждении металлов электрический заряд переносится через границу раздела фаз металлическими ионами, а не электронами, и поэтому потенциальный энергетический

барьер в двойном электрическом слое становится сильно несимметричным (отклонения коэффициента переноса от 0.5). Обнаружено, что при введении частиц TiO_2 ($0\text{--}10 \text{ г/дм}^3$) в электролит на основе ethaline наблюдается торможение электрохимического восстановления ионов никеля(II) вследствие частичного блокирования поверхности электрода адсорбированными коллоидными частицами диоксида титана.

Ключевые слова: кинетика и механизм, электрохимическая реакция, ионы никеля, низкотемпературный эвтектический растворитель, коэффициент переноса, энергетический барьер, электроосаждение композитов, диоксид титана, адсорбция.

V.S. Protsenko, D.A. Bogdanov, T.E. Butyrina, F.I. Danilov. Features of kinetics and mechanism of Ni(II) ion electroreduction in the course of electrodeposition of nickel and Ni-TiO₂ composites from a deep eutectic solvent.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Kinetic characteristics of the nickel ion discharge were investigated for the first time from electrolytes based on a new kind of ionic liquids, deep eutectic solvents. The study was carried out using electrolytes based on ethaline, a liquid eutectic mixture of choline chloride choline and ethylene glycol in a molar ratio of 1:2, respectively, in which 1 M NiCl₂·6H₂O was dissolved. It was shown that the apparent transfer coefficients for electrochemical process in the system Ni(II)/Ni(0) in ethaline were equal to $\alpha=0.309$ and $\beta=0.255$ for anodic and cathodic reactions, respectively. It is difficult to interpret these values in the framework of known criteria of consecutive electrochemical processes. In order to explain this phenomenon, a theoretical conception was used, that was earlier developed by Gileadi. According to that conception, electric charge during metal electrodeposition is transferred through the electrode interface by metal ions, but not by electrons. Therefore, potential barrier in a double electrical layer became very asymmetric (i.e. the apparent transfer coefficient deviates from 0.5). It was found that the introduction of TiO₂ particles ($0\text{--}10 \text{ g dm}^{-3}$) into the electrolyte based on ethaline results in declaration of electrochemical reduction of nickel (II) ions due to a partial blocking of the electrode surface by adsorbed colloidal particles of titanium dioxide.

Keywords: kinetics and mechanism, electrochemical reaction, nickel ions, deep eutectic solvent, transfer coefficient, energy barrier, electrodeposition of composites, titanium dioxide, adsorption.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 36 (59), 2021