

**М. Е. Колпаков, А. Ф. Дресвянников, Е. А. Ермолаева,
Л. Е. Калугин**

О КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ТИТАНА НИКЕЛЕМ

Ключевые слова: титан, никель, водород, гальваническое замещение, кинетика.

Гальваническое замещение является одним из перспективных методов синтеза микрочастиц металлов, позволяющим контролировать их размер и морфологию. Движущей силой процесса является разница стандартных окислительно-восстановительных потенциалов осаждаемого и растворяющегося металлов. Более отрицательный потенциал растворяющегося металла обуславливает его окисление и переход в раствор в виде ионов, в то время как ионы осаждаемого металла с более положительным потенциалом восстанавливаются на поверхности исходного металла. Этот процесс протекает самопроизвольно и не требует подвода внешнего тока. Однако, важно учитывать возможность сопряженных процессов, таких как выделение водорода, которые могут влиять на кинетику реакции и свойства получаемых материалов. В работе исследована кинетика процесса гальванического замещения титана (-1,209 В) никелем (-0,257 В) в водном растворе хлорида никеля(II) в присутствии фтороводородной кислоты. Установлено, что процесс сопровождается повышением температуры реакционной смеси, которое обусловлено экзотермической природой реакции гальванического замещения, протекающей между титаном и ионами никеля(II). Максимальный выход никеля (0,3) достигается за 150 с, при этом максимальная скорость осаждения наблюдается на 60 с от начала процесса. Параллельно изучена кинетика сопряженного выделения водорода. Максимальный объем водорода (1025 см³) образуется в течение 120 с процесса, а наивысшая скорость выделения наблюдается при достижении 40 с. Сопоставление кинетических кривых осаждения никеля и выделения водорода показало взаимосвязь этих процессов. Снижение скорости выделения водорода после 40 с объясняется изменением pH приповерхностного слоя, образованием пассивного слоя и сокращением доступной поверхности титана. Замедление осаждения никеля после 60 с связано с уменьшением активной поверхности титана вследствие образования никелевого покрытия и конкуренцией с процессом выделения водорода. Полученные результаты вносят вклад в понимание механизма гальванического замещения титана никелем и могут быть использованы для оптимизации процесса получения материалов Ti-Ni.

**M. E. Kolpakov, A. F. Dresvyannikov, E. A. Ermolaeva,
L. E. Kalugin**

ON THE KINETICS OF THE PROCESS OF GALVANIC SUBSTITUTION OF TITANIUM BY NICKEL

Keywords: titanium, nickel, hydrogen, galvanic substitution, kinetics.

The galvanic substitution method is one of the promising methods for the synthesis metal microparticles, which allows controlling their size and morphology. The driving force of the process is the difference in the standard redox potentials of the deposited and dissolving metals. A more negative potential of the dissolving metal causes its oxidation and transition into solution in the form of ions, while ions of the deposited metal with a more positive potential are reduced on the surface of the source metal. This process proceeds spontaneously and does not require an external current supply. However, it is important to take into account the possibility of coupled processes, such as hydrogen evolution, which can affect the kinetics of the reaction and the properties of the resulting materials. The kinetics of the process of galvanic replacement of titanium (-1.209 V) with nickel (-0.257 V) in an aqueous solution of nickel(II) chloride in the presence of hydrofluoric acid is studied. It was found that the process is accompanied by an increase in the temperature of the reaction mixture, which is due to the exothermic nature of the galvanic replacement reaction occurring between titanium and nickel(II) ions. The maximum nickel yield (0.3) is achieved in 150 s, while the maximum deposition rate is observed at 60 s from the beginning of the process. In parallel, the kinetics of conjugate hydrogen evolution has been studied. The maximum volume of hydrogen (1025 cm³) is formed in 120 s, and the maximum release rate is observed at 40 s. A comparison of the kinetic curves of nickel deposition and hydrogen evolution has shown the relationship of these processes. The decrease in the rate of hydrogen release after 40 s is explained by a change in the pH of the near-surface layer, the formation of a passivating layer and a decrease in the available surface of titanium. The slowdown in nickel deposition after 60 s is associated with a decrease in the active surface of titanium due to the formation of a nickel coating and competition with the hydrogen release process. The results obtained contribute to the understanding of the mechanism of galvanic replacement of titanium with nickel and can be used to optimize the process of obtaining Ti-Ni materials.

При гальваническом замещении протекают окислительно-восстановительные реакции в водных растворах между атомами одних металлов и ионами других металлов с более положительными потенциалами [1]. При химическом синтезе электроны доставляются восстановителем, гомогенно смешанным с предшественником во всей реакционной среде [2]. При электрохимическом синтезе электроны перемещаются внешним электрическим током к катоду, где предше-

ственник восстанавливается [3]. В этом случае окислительно-восстановительные превращения достигаются за счет сочетания катодного восстановления и анодного окисления, а количество участвующих электронов контролируется плотностью тока и продолжительностью процесса. Гальваническое замещение, условно находящееся между химическим синтезом и электросинтезом, предлагает альтернативный подход к получению металлических нано- и микроструктур [4].

В процессе гальванического замещения ионы восстанавливаются и осаждаются на поверхности металлов основы, а атомы основы окисляются с образованием ионов [5]. Гальваническое замещение протекает самопроизвольно, поэтому его можно использовать с широким спектром металлических матриц и солей [6]. Теоретически процесс ограничивается лишь требованием соответствующей разницы электрохимических потенциалов между двумя металлами [7]. Основанный на принципах фундаментальной химии, этот метод обеспечивает простой и универсальный подход к получению широкого спектра различных структур с контролируемым элементным составом [8].

Уникальной особенностью гальванического замещения является то, что общая форма или морфология частиц продукта имеет тенденцию повторять форму или морфологию частиц подложки, в то время как он может содержать полую внутреннюю часть, первоначально занятую подложкой, и поры, соответствующие анодным участкам [9].

Гальваническое замещение титана железом представляет значительный интерес для создания функциональных материалов Ti-Ni с уникальными магнитными, каталитическими и другими свойствами. Однако, этот процесс связан с рядом проблем, требующих детального изучения.

Другой важной проблемой является сопряженное выделение водорода, сопровождающее реакцию гальванического замещения [10]. Выделение водорода может влиять на морфологию образующихся частиц Ti-Ni, их размер и распределение по размерам, а также на фазовый состав получаемого материала [11].

Целью данной работы является исследование кинетики процесса гальванического замещения титана никелем, включая сопряженное выделение водорода.

При протекании процессов ионизации титана, выделения никеля и водорода можно констатировать изменение температурного режима. В ходе редокс-процесса (рис.1) выделяются три основных участка: индукционный период, основной этап процесса (характеризующейся ионизацией титана, гидратацией его ионов, выделением металлического никеля), заключительный период [12]. Из рис.1 следует, что в результате саморазогрева суспензии в растворе 0,50 M NiCl₂ температура повышается с 25 до 60 °С.

Повышение температуры реакционной смеси обусловлено экзотермической природой реакции гальванического замещения, протекающей между титаном и ионами никеля(II).

Титан, будучи более активным металлом, чем никель, вытесняет никель из раствора его соли. Это окислительно-восстановительная реакция, где титан окисляется (отдает электроны), а ионы никеля восстанавливаются (принимают электроны) и осаждаются на поверхности титана в виде металлического никеля.

Выделяющаяся в процессе гальванического замещения энергия превращается в тепловую, что и приводит к росту температуры реакционной смеси [13]. Чем интенсивнее идет реакция (например, при большей концентрации реагентов, более развитой поверхности титана), тем больше тепла выделяется и тем значительнее повышение температуры [14].

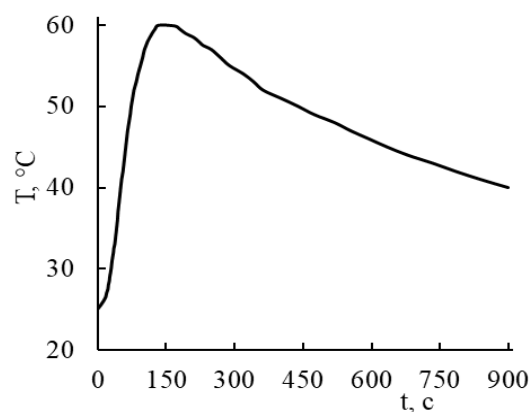


Рис. 1 – Изменение температуры реакционной среды (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Fig. 1 – Temperature variation of the reaction medium (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Сопоставление интегральной и дифференциальной кривых выделения металлического никеля в ходе гальванического замещения позволяет получить более полную картину кинетики процесса (рис.2). Достижение максимальной скорости на 60 с процесса, в то время как максимальный выход никеля (0,3) достигается только на 150 с, свидетельствует о значительном снижении скорости реакции после 60 с. Интенсивное растворение титана на анодных участках и одновременный рост никеля на катодных участках поверхности частиц титана приводят к уменьшению площади активной поверхности, на которой протекает реакция. Возрастающая форма интегральной кривой указывает на быструю начальную стадию реакции с последующим торможением из-за затрудненной диффузии ионов никеля к поверхности титана. Форма дифференциальной кривой указывает на сложный механизм реакции, включающий несколько стадий.

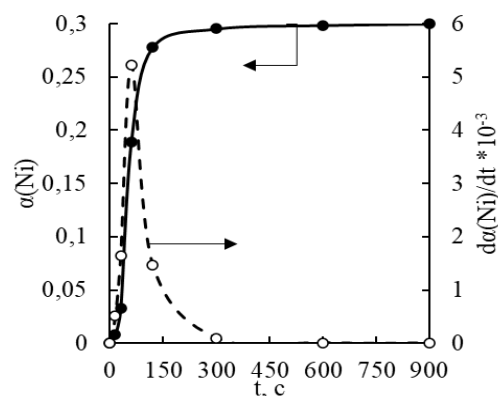


Рис. 2 – Кинетические кривые (интегральная и дифференциальная) выделения элементного никеля в ходе гальванического замещения

Fig. 2 – Kinetic curves (integral and differential) of elemental nickel release during galvanic substitution

Выделение водорода является конкурирующим процессом по отношению к осаждению никеля и понимание его кинетики крайне важно для управления процессом в целом [15].

Интегральная кривая сопряженного выделения водорода в реакционной смеси носит возрастающий характер и стремится к предельному значению, равному 1025 см^3 (рис.3). Достижение этого значения в течение 120 с свидетельствует о том, что к этому моменту выделение водорода практически прекращается.

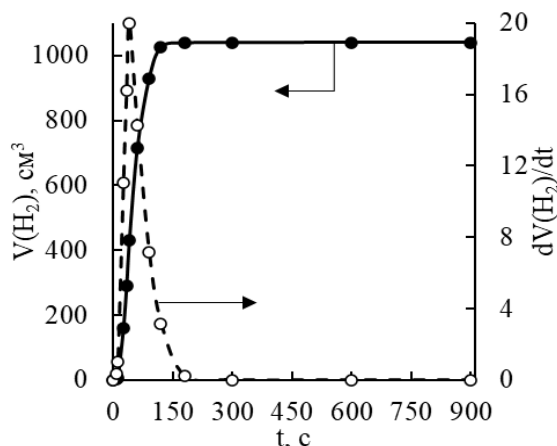


Рис. 3 – Кинетика сопряженного выделения водорода в реакционной смеси (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Fig. 3 – Kinetics of conjugated hydrogen evolution in the reaction mixture (Ti | 0,50 M NiCl₂ + 0,90 M HF)

Дифференциальная кривая выделения водорода отражает максимальное значение скорости, равное $20 \text{ см}^3/\text{с}$, которое наблюдается через 40 с от начала процесса (рис.3). По мере протекания реакции площадь поверхности титана, доступная для реакции выделения водорода, уменьшается, что приводит к уменьшению скорости их восстановления и выделения в виде газа. Кроме того, адсорбция водорода на поверхности выделившегося никеля может замедлить дальнейшее выделение водорода.

Сопоставление кинетических данных по выделению никеля и водорода показывает, что максимальная скорость выделения водорода достигается раньше, чем максимальная скорость осаждения никеля (рис.4), а процесс осаждения никеля продолжается дольше, чем активное выделение водорода. Это говорит о том, что хотя начальные стадии обоих процессов перекрываются во времени, в дальнейшем они развиваются по-разному. Снижение скорости осаждения никеля после 60 с, вероятно, связано с уменьшением активной поверхности титана из-за образования слоя никеля и, возможно, с конкурирующим процессом выделения водорода, который также замедляется после 40 с, вероятно, из-за истощения ионов водорода в приповерхностном слое.

Таким образом, установлено, что кинетика осаждения никеля и выделения водорода при гальваническом замещении на микрочастицах титана взаимосвязаны. Начальные стадии обоих процессов протекают параллельно, однако далее скорость обоих процессов снижается, причем по одинаковой причине. Для процессов выделения никеля и водорода это может быть связано с сокращением доступной поверхности титана.

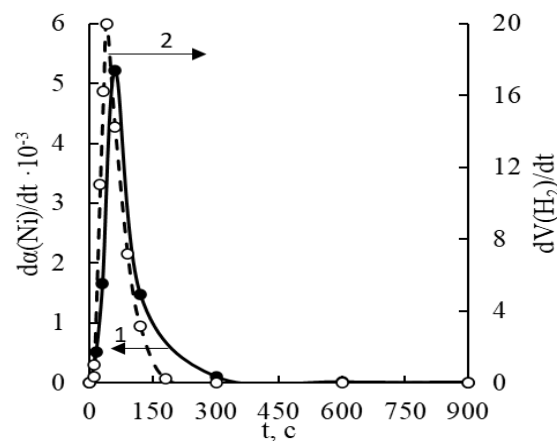


Рис. 4 – Динамика гальванического замещения никеля (1) и сопряженного выделения водорода (2)

Fig. 4 – Dynamics of galvanic substitution of nickel (1) and conjugated hydrogen emission (2)

Исследование кинетики гальванического замещения титана никелем расширяет фундаментальные знания в области электрохимии и химии материалов, а также позволит в дальнейшем разработать более эффективные методы синтеза микрочастиц Ti-Ni. Полученные данные могут быть использованы для развития теоретических моделей и более полного понимания механизмов гальванического замещения в целом.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили микрочастицы металлического титана (ПТМ-1) и водный раствор хлорида никеля (0,50 M). Для удаления оксидной пленки с поверхности титана и инициирования процесса гальванического замещения использовали HF (0,90 M).

Кинетику контактного выделения никеля на дисперсном титане исследовали методом отбора проб реакционной смеси с последующим количественным определением ионов никеля комплексонометрическим титрованием. Кинетику сопряженного выделения водорода изучали путем измерения объема выделившегося водорода за определенные промежутки времени. Измерение температуры реакционной смеси осуществляли с помощью контактного термометра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008). Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Литература

1. B. Zhao, Y. Li, Q. Zeng, L. Wang, J. Ding, R. Zhang, R. Che, *Small*, **16**, 40, 2003502 (2020).
2. P. Szczyglewska, A. Feliczyk-Guzik, I. Nowak, *Molecules*, **28**, 13, 4932 (2023).

3. L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 41, 9683-9688 (2000).
4. H. Cheng, C. Wang, D. Qin, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **56**, 900-909 (2023).
5. F. Merkoci, J. Patarroyo, L. Russo, J. Piella, A. Genc, J. Arbiol, N.G. Bastus, V. Puentes, *Mater. Today Adv.*, **5**, 100037 (2020).
6. T.L. Nguyen, D. Park, J. Hur, H.B. Son, M.S. Park, S.G. Lee, J.H. Kim, I.T. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 218-224 (2018).
7. A. Papaderakis, N. Pliatsikas, P. Patsalas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Touni, S. Sotiropoulos, *J. Electroanal. Chem.*, **808**, 21-27 (2018).
8. V.V. Pham, V.-T. Ta, C. Sunglae, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 18, 13192-13197 (2017).
9. F.B. Holde, P. Sebastian-Pascual, K.N. Dalby, E. Gomez, M. Escudero-Escribano, *Electrochim. Acta*, **467**, 143058 (2023).
10. M.J. Kriegel, M.H. Wetzel, A. Treichel, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, *Calphad*, **74**, 102322 (2021).
11. J. Zhao, J. Wang, Y. Wang, J. Zhang, E. Luo, B. Lv, T. Hu, J. Jia, *Nanoscale*, **16**, 7031-7040 (2024).
12. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Журн. физ. химии*, **96**, 2, 215-221 (2022).
13. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Неорган. материалы*, **56**, 3, 261-265 (2020).
14. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Журн. физ. химии*, **97**, 10, 1421-1429 (2023).
15. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, *Журн. физ. химии*, **92**, 5, 737-740 (2018).
2. P. Szczyglewska, A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, *Molecules*, **28**, 13, 4932 (2023).
3. L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 41, 9683-9688 (2000).
4. H. Cheng, C. Wang, D. Qin, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **56**, 900-909 (2023).
5. F. Merkoci, J. Patarroyo, L. Russo, J. Piella, A. Genc, J. Arbiol, N.G. Bastus, V. Puentes, *Mater. Today Adv.*, **5**, 100037 (2020).
6. T.L. Nguyen, D. Park, J. Hur, H.B. Son, M.S. Park, S.G. Lee, J.H. Kim, I.T. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 218-224 (2018).
7. A. Papaderakis, N. Pliatsikas, P. Patsalas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Touni, S. Sotiropoulos, *J. Electroanal. Chem.*, **808**, 21-27 (2018).
8. V.V. Pham, V.-T. Ta, C. Sunglae, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 18, 13192-13197 (2017).
9. F.B. Holde, P. Sebastian-Pascual, K.N. Dalby, E. Gomez, M. Escudero-Escribano, *Electrochim. Acta*, **467**, 143058 (2023).
10. M.J. Kriegel, M.H. Wetzel, A. Treichel, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, *Calphad*, **74**, 102322 (2021).
11. J. Zhao, J. Wang, Y. Wang, J. Zhang, E. Luo, B. Lv, T. Hu, J. Jia, *Nanoscale*, **16**, 7031-7040 (2024).
12. A. F. Dresvyannikov, M. E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Zhurn. fiz. chemii*, **96**, 2, 215-221 (2022).
13. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Inorganic Materials*, **56**, 3, 261-265 (2020).
14. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Russian J. of Physical Chemistry*, **97**, 10, 1421-1429 (2023).
15. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, *Russian J. of Physical Chemistry*, **92**, 5, 737-740 (2018).

References

1. B. Zhao, Y. Li, Q. Zeng, L. Wang, J. Ding, R. Zhang, R. Che, *Small*, **16**, 40, 2003502 (2020).

© **М. Е. Колпаков** – д-р хим. наук, профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой Технологии электрохимических производств (ТЭП), КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Е. А. Ермолаева** – канд. хим. наук, доцент кафедры АХСМК, КНИТУ; **Л. Е. Калугин** – канд. хим. наук, ассистент кафедры ТЭП, КНИТУ.

© **М. Е. Kolpakov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Electrochemical Production Technologies (EPT) department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; **E. A. Ermolaeva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the ACCQM department, KNRTU; **L. E. Kalugin** – PhD (Chemical Sci.), Assistant of the EPT department, KNRTU.