

УДК 544.653.3

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ¹

© 2024 г. А. Е. Тинаева, О. А. Козадеров*

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

** e-mail: ok@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Цинк-никелевые покрытия на основе гамма-фазы, обогащенной цинком, характеризуются максимальной коррозионной стойкостью и являются основой для получения электрокаталитически высокоактивного нанопористого никеля методом селективного растворения. Электроосаждение сплавов Zn–Ni является наиболее распространенным способом их получения и протекает по механизму аномального соосаждения, при котором скорость выделения электроположительного компонента (никеля) ниже, чем электроотрицательного (цинка). Для получения покрытий с определенными морфологией, химическим и фазовым составом необходимо знание кинетических закономерностей катодного осаждения Zn, Ni-сплава на этапе гетерогенного зародышеобразования, установление которых является целью данной работы. Кинетику процесса катодного соосаждения цинка и никеля изучали в перемешиваемых хлоридно-аммонийных электролитах с применением методов вольтамперо- и хроноамперометрии. Механизм гетерогенной нуклеации при электроосаждении цинка и никеля определен в рамках подхода Паломара–Пардаве, учитывающего вклады параллельной реакции восстановления водорода и заряжения двойного электрического слоя в общий катодный ток, а для цинк-никелевых покрытий – с использованием модели Шарифкера для электроосаждения бинарного сплава, дополнительно модифицированной с учетом экспериментально определенной зависимости состава цинк-никелевых покрытий от времени на нуклеационном этапе формирования катодного осадка. С применением метода рентгеноспектрального анализа подтвержден аномальный характер осаждения покрытий Zn–Ni, соотношение атомных долей Ni/Zn в которых оказалось ниже отношения концентраций ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ в электролите. Установлено, что как при электроосаждении цинка и никеля из индивидуальных растворов, так и при их аномальном соосаждении константа скорости зародышеобразования увеличивается с ростом катодного потенциала, но в среднем не превышает 3 с^{-1} , что свидетельствует о реализации преимущественно механизма прогрессирующей нуклеации. Рост новой фазы независимо от химического состава получаемого осадка лимитируется 3D-диффузией ионов цинка и никеля к поверхности электрода. Плотность центров зародышеобразования слабо зависит от потенциала осаждения, снижаясь при переходе от индивидуальных металлов к покрытиям цинк-никель. Вклад побочной реакции выделения водорода ожидаемо является максимальным в случае электрокристаллизации никеля благодаря его высокой каталитической активности и снижается при переходе к сплавам Zn–Ni и цинку, увеличиваясь при смещении потенциала осаждения в катодную сторону, что согласуется со значениями выхода по току.

Ключевые слова: цинк, никель, сплав, электроосаждение, кинетика, нуклеация, хлоридно-аммонийный электролит

DOI: 10.31857/S0424857024100033, **EDN:** OHNGJP

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

KINETICS OF NUCLEATION DURING ELECTRODEPOSITION OF ZINC AND NICKEL FROM AMMONIUM CHLORIDE ELECTROLYTES¹

© 2024 A. E. Tinaeva, O. A. Kozaderov *

Voronezh State University, Voronezh, Russia

** e-mail: ok@chem.vsu.ru*

Zinc-nickel coatings based on the zinc-enriched gamma phase are characterized by maximum corrosion resistance and are the basis for the production of electrocatalytically highly active nanoporous nickel by selective dissolution. Electrodeposition of Zn–Ni alloys is the most common method of their preparation and proceeds by the mechanism of anomalous co-deposition, in which the rate of an electropositive component (nickel) deposition is lower than of an electronegative component (zinc). To obtain coatings with certain morphology, chemical and phase composition, it is necessary to know the kinetic regularities of cathodic deposition of Zn–Ni alloy at the stage of heterogeneous nucleation, the determination of which is the purpose of this work. The kinetics of the process was studied in non-stirred ammonium chloride electrolytes using the methods of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The mechanism of heterogeneous nucleation during electrodeposition of zinc and nickel was determined within the framework of the approach by Palomar-Pardave et al., taking into account the contributions of the hydrogen reduction reaction and charging of the double electric layer to the total cathodic current, and for zinc-nickel coatings using the model by Scharifker et al. for electrodeposition of a binary alloy, additionally modified taking into account the experimentally determined dependence the composition of zinc-nickel coatings on time at the nucleation stage of the cathodic deposit formation. Using the method of X-ray spectral analysis, the anomalous nature of deposition of Zn–Ni coatings was confirmed, the ratio of atomic fractions of Ni/Zn in which turned out to be lower than the ratio of concentrations of $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ions in the electrolyte. It was found that both during electrodeposition of zinc and nickel from their individual solutions and during their anomalous co-deposition, the nucleation rate constant increases with the cathodic potential, but on average does not exceed 3 s^{-1} , which indicates predominantly progressive nucleation. The growth of a new phase, regardless of the chemical composition of the resulting deposit, is limited by the 3D-diffusion of zinc and nickel ions to the electrode surface. The density of nucleation active sites is weakly dependent on the deposition potential, decreasing during the transition from zinc to nickel and zinc-nickel alloys. The contribution of the side reaction of hydrogen reduction as expected is maximum in the case of nickel electrocrystallization. It decreases during the transition to alloys and zinc, increasing with the cathodic potential, which is consistent with the current efficiency of the electrodeposition process.

Keywords: zinc, nickel, alloy, electrodeposition, kinetics, nucleation, ammonium chloride electrolyte

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические покрытия сплавами Zn–Ni, построенными на основе цинка (гамма-фаза), являются наиболее устойчивыми к коррозии [1–6], а также могут служить основой для формирования микро- и нанопористых никельсодержащих электродных материалов методом селективного растворения цинка [7–10]. Хлоридно-аммонийные электролиты являются одними из наиболее распространенных при электрохимическом получении сплавов Zn–Ni, обогащенных цинком [1, 5, 11–17]. Для целенаправленного и обоснованного выбора условий электрохимического синтеза покрытий заданного химического и фазового состава необходимо знание кинетических закономерностей катодного осаждения Zn, Ni-сплава на этапе гетерогенного зародышеобразования. При этом установление механизма и диффузионно-кинетических параметров

нуклеационного процесса при катодном восстановлении цинка и никеля из кислых хлоридных электролитов осложнено такими факторами, как аномальный характер соосаждения металлов [1, 12, 14, 18–23] и протекание побочного процесса катодного восстановления водорода [24–26].

При аномальном соосаждении скорость катодного процесса с участием электроположительно-го металла ниже, чем электроотрицательного. Как следствие, формирующийся металлический осадок оказывается обогащенным не по никелю, а по цинку [27]. Вероятность реализации аномального механизма совместного осаждения никеля и цинка зависит от различных факторов, прежде всего от соотношения ионов никеля и цинка в электролите, электродного потенциала и плотности тока [14, 19, 20, 28]. Преимущественное осаждение цинка объясняется в рамках механизма гидроксидного подавления [29–33] образованием адсорбированной пленки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на катоде из-за

¹ The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

локального повышения рН в ходе побочной реакции выделения водорода. Формирование такой барьерной пленки препятствует осаждению никеля [34], возможно из-за снижения диффузионной подвижности его ионов и/или числа активных центров зародышеобразования.

Наиболее распространенной при кинетическом описании потенциостатического процесса гетерогенного зародышеобразования в ходе диффузионно-контролируемого роста трехмерного металлического осадка является модель Шарифкера-Хиллса [35–37]. Для описания нуклеационной кинетики электроосаждения бинарного сплава в [38] разработана модель совместной электрокристаллизации двух металлов с образованием фаз различного типа (жидкий или твердый раствор, интерметаллическое соединение или двухфазная система). В рамках этой модели нестационарные задачи радиальной диффузии двух различных ионов объединены в форме второго закона Фика для диффузии гипотетического псевдоиона, а полученное теоретическое выражение для токового транзientа позволяет с применением нелинейного регрессионного анализа опытных хроноамперограмм определить плотность центров зародышеобразования и константу скорости нуклеационного процесса.

Вклад реакции выделения водорода в общий транзient катодного тока при исследовании кинетики зародышеобразования в ходе электроосаждения сплавов Zn–Ni может быть установлен в рамках модели Паломара–Пардаве [39], в которой восстановление водорода рассматривается протекающим параллельно с диффузионно-контролируемым ростом металлического осадка.

Цель данной работы – установление кинетических закономерностей и определение диффузионно-кинетических параметров гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы при аномальном электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита с учетом вклада побочной реакции выделения водорода и изменения состава сплава Zn–Ni, формирующегося в ходе катодного совместного выделения металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение цинка, никеля и цинк-никелевых покрытий проводили из водных растворов следующего состава (рН 3.5 ± 1.3): $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (1), $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (2), $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3) при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенны-

ми катодным и анодным пространствами, без перемешивания, в условиях естественной аэрации. Далее растворы (1) и (2) обозначаются в тексте как “индивидуальные растворы” соответствующих металлов, а раствор (3) как “раствор соосаждения” цинка и никеля. В качестве рабочего электрода в нестационарных исследованиях использовали золотой электрод, армированный в полимеризованную эпоксидную смолу (геометрическая площадь $S_{\text{геом, Au}} = 0.14 \text{ см}^2$). Для определения состава покрытия и токовой эффективности (выхода по току) осаждение проводили на медную пластину ($S_{\text{геом, Cu}} = 1 \text{ см}^2$). Перед электрохимическими исследованиями золотой электрод полировали на замше с водной суспензией MgO, многократно промывали дистиллированной водой, обезжиривали поверхность этанолом, снова промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой. Подготовка поверхности медной пластины к электрохимическому осаждению включала промывку дистиллированной водой, обезжиривание этиловым спиртом и сушку фильтровальной бумагой. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (х. с. э.).

Кинетику катодного осаждения цинка, никеля и цинк-никелевых покрытий изучали с применением нестационарных электрохимических методов вольтамперо- и хроноамперометрии. Измерения проводили с использованием компьютеризированного потенциостата-гальваностата IPC–Compact. Электродные потенциалы E в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода, плотность тока i рассчитана на единицу видимой (геометрической) площади электрода. Катодные потенциодинамические кривые регистрировали, изменяя электродный потенциал во времени t от бестокового значения до $E = -1000 \text{ мВ}$ с заданной скоростью сканирования $v = dE/dt$. Кинетику нуклеации изучали методом хроноамперометрии, регистрируя токовые I, t -транзientы при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860, -880, -900, -1000 \text{ мВ}$. Выход по току определяли гравиметрическим методом для цинк-никелевых сплавов, полученных в потенциостатическом режиме при пропущенном заряде, необходимом для осаждения покрытия толщиной $\sim 5 \text{ мкм}$. Химический состав цинк-никелевых покрытий определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на установке JSM-6380LV JEOL, оснащенной системой INCA 250¹.

¹ Исследования проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным катодной вольтамперометрии электроосаждение металлов из раствора $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ становится возможным при потенциалах отрицательнее -850 мВ , когда на поляризационной кривой формируется четкий максимум, высота и положение которого зависят от скорости сканирования потенциала (рис. 1а). Наличие единственного пика на катодной вольтамперограмме позволяет предположить, что цинк и никель осаждаются одновременно в данной области потенциалов. При этом осаждение Ni из индивидуального электролита $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ начинается при намного менее отрицательных потенциалах (рис. 1а, кривая 3'). Видно, что при переходе к смешанному электролиту соосаждения $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ скорость осаждения резко снижается, а область потенциалов осаждения сплава цинк-никель соответствует электроосаждению цинка из $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. На вольтамперограмме, полученной в этом индивидуальном растворе, в исследуемой области потенциалов не наблюдается рост тока, связанный с выделением водорода: после прохождения максимума плотность тока только снижается вплоть до $E = -1000 \text{ мВ}$ (рис. 1а, кривая 3').

В случае же осаждения никеля, для которого характерна высокая каталитическая активность в реакции восстановления водорода, напротив, процесс сопровождается интенсивным выделением H_2 , что находит отражение в резком росте катодного тока на поляризационной

кривой (рис. 1а, кривая 3''). В свою очередь, при осаждении из $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ вклад реакции выделения водорода (РВВ) также становится заметным при потенциалах $E < -950 \text{ мВ}$, что косвенно подтверждает формирование никельсодержащей фазы.

Плотность тока максимума вольтамперограммы линейно увеличивается с ростом скорости сканирования потенциала в $i_{\text{max}}, v^{1/2}$ -координатах Рендлса—Шевчика, что свидетельствует о диффузионных ограничениях [40] процесса осаждения сплавов цинк-никель из хлоридно-аммонийного электролита (рис. 1б). При этом потенциал максимума сдвигается в отрицательную сторону при увеличении скорости потенциодинамического сканирования (рис. 1в), а зависимость E_{max} от $\lg v$ линейна, что позволяет сделать вывод о необратимости стадии переноса заряда [40].

Для установления кинетики гетерогенного зародышеобразования при катодном соосаждении цинка и никеля регистрировали токовые транзисты при потенциалах в окрестности вольтамперометрического пика (рис. 2а).

Независимо от потенциала осаждения на хроноамперограммах выявляется начальный участок спада тока с дальнейшим формированием максимума и выходом на стационарное значение при больших временах. Наблюдаемый пик на i, t -кривой характерен для нуклеационных процессов; его высота и положение зависят от потенциала осаждения: при более отрицательных значениях E_{dep} максимум тока формируется при меньших временах, а его высота увеличивается. Следует

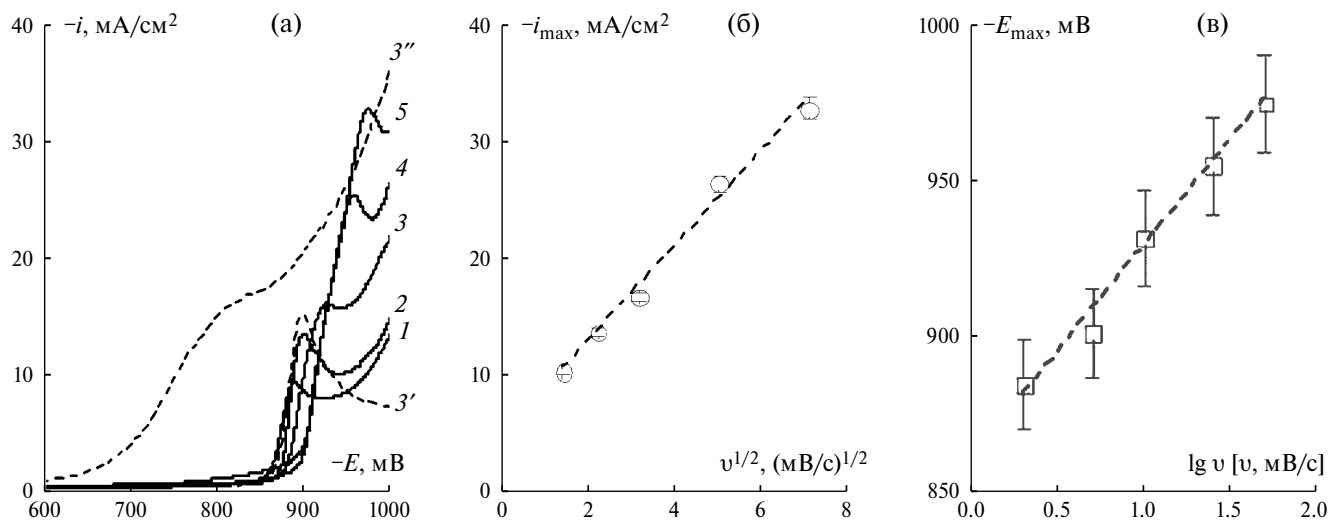


Рис. 1. (а) Катодные вольтамперограммы, полученные на Au-электроде в $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (1–5), $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3') и $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3'') при разных скоростях сканирования потенциала: 2 (1), 5 (2), 10 (3, 3', 3''), 25 (4), 50 (5) мВ/с. (б) Зависимость плотности тока максимума от квадратного корня из скорости сканирования потенциала. (в) Зависимость потенциала максимума от логарифма скорости сканирования потенциала.

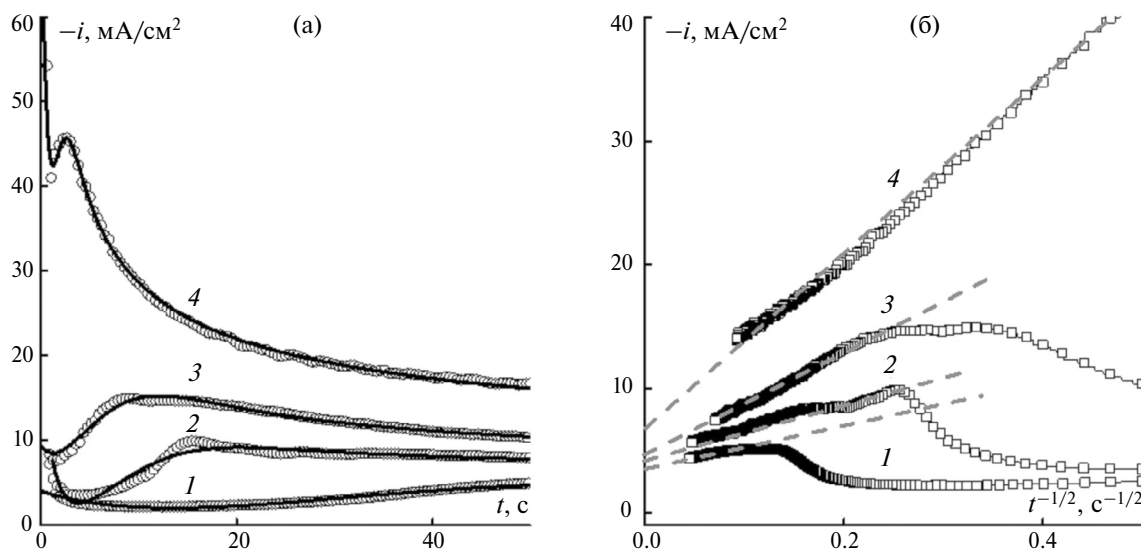


Рис. 2. (а) Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в 0.08 M NiCl₂ + 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. Пустые маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – результат нелинейного регрессионного анализа по формуле (15). (б) Хроноамперограммы, перестроенные в коттрелевых координатах.

отметить, что участок хроноамперограммы, отвечающий временам $t > t_{\text{max}}$, подчиняется уравнению Коттреля (рис. 2б). Наряду с критерием Рендлса–Шевчика, это подтверждает диффузионный контроль катодного соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита. При этом коттрелевы участки хроноамперограмм не совпадают при разных катодных потенциалах и не экстраполируются в начало координат, что противоречит теории потенциостатического диффузионно-контролируемого катодного процесса [40]. Это можно объяснить протеканием параллельного процесса восстановления водорода, скорости которого (i_{PR}) отвечает отрезок, отсекаемый

на оси ординат при экстраполяции линейных участков i , $t^{-1/2}$ -кривых на момент времени $t \rightarrow \infty$ (рис. 2б, пунктир). Видно, что вклад побочного процесса возрастает при смещении потенциала осаждения в отрицательную сторону, что можно объяснить ускорением реакции выделения водорода при увеличении катодного перенапряжения.

Сопоставление катодных хроноамперограмм, полученных в растворе соосаждения цинка и никеля, с i , t -кривыми в индивидуальных растворах солей металлов (рис. 3) позволяет выявить отличительные особенности катодного поведения исследуемых систем при потенциостатической поляризации.

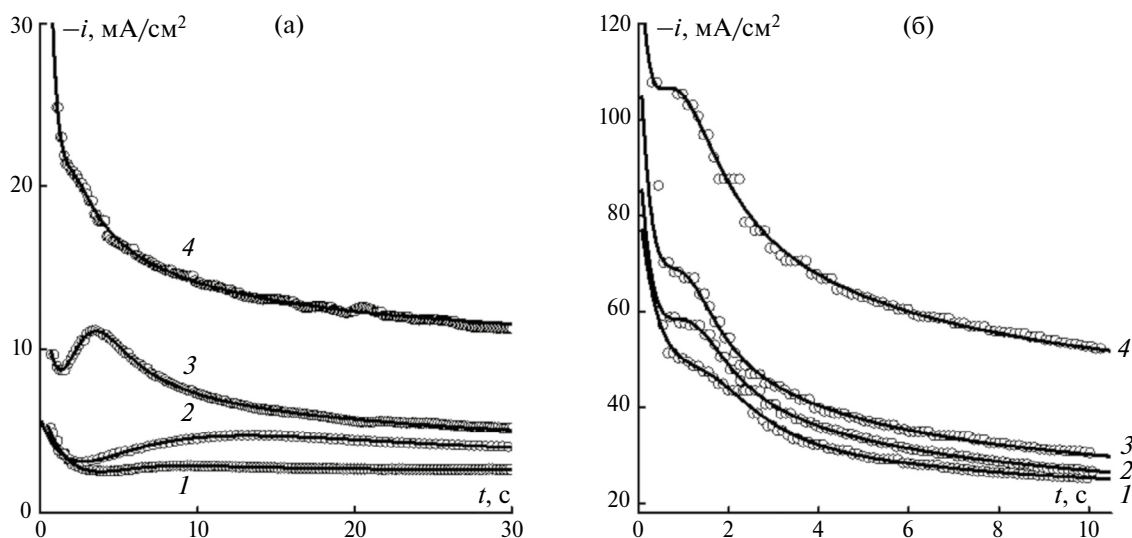


Рис. 3. Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl (а) и 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl (б) при потенциалах осаждения $E = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. Пустые маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – результат нелинейного регрессионного анализа по формуле (14).

Видно, что токи осаждения при заданном потенциале снижаются в ряду $\text{Ni} \rightarrow \text{Zn-Ni} \rightarrow \text{Zn}$, а нуклеационные максимумы при осаждении индивидуальных металлов выражены в намного меньшей степени (особенно в случае никеля) по сравнению с системой цинк-никель. Очевидно, наиболее высокие катодные токи на никеле наблюдаются, в том числе, по причине относительного большого вклада реакции выделения водорода на этом металле. Однако учитывая данные вольтамперометрии, следует заключить, что и парциальная скорость процесса восстановления Ni будет сравнительно велика в исследуемой области потенциалов. При этом в присутствии цинка она сильно снижается, что можно объяснить механизмом гидроксидного подавления (hydroxide suppression mechanism) [41–43]. Согласно этому механизму, увеличение pH в приэлектродном слое раствора электролита в ходе реакции выделения водорода способствует образованию пленки гидроксида цинка $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ads})}$, адсорбирующегося на катоде, которая препятствует переносу ионов никеля к его поверхности. Следствием гидроксидного подавления является аномальное соосаждение Ni и Zn , при котором соотношение скоростей восстановления электроположительного (никеля) и электроотрицательного (цинка) компонентов, а значит и их атомных долей в получаемом покрытии, ниже отношения концентраций ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ в растворе электролита.

Аномальный характер катодного осаждения никеля и цинка в исследуемой системе подтверждается данными прямого измерения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия методом рентгено-спектрального анализа (рис. 4).

Действительно, содержание никеля в покрытии ниже значения $x_{\text{Ni}} = c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / (c_{\text{Ni}^{2+}}^0 + c_{\text{Zn}^{2+}}^0) = 0.08 / (0.08 + 0.04) = 0.67$ (CRL-линия на рис. 4), отвечающего заданному отношению концентраций ионов в растворе $c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.08 / 0.04 = 2$. Пониженное по сравнению с ожидаемым содержание никеля в сплаве коррелирует с результатами катодной вольтамперометрии (рис. 1а, кривые 3'' и 3) и хроноамперометрии (рис. 2а и 3б), согласно которым скорость осаждения сплава намного ниже скорости осаждения никеля при данном E , т.е. восстановление ионов Ni^{2+} из электролита соосаждения существенно замедляется в присутствии ионов цинка. При этом на начальном этапе доля никеля в сплаве достаточно

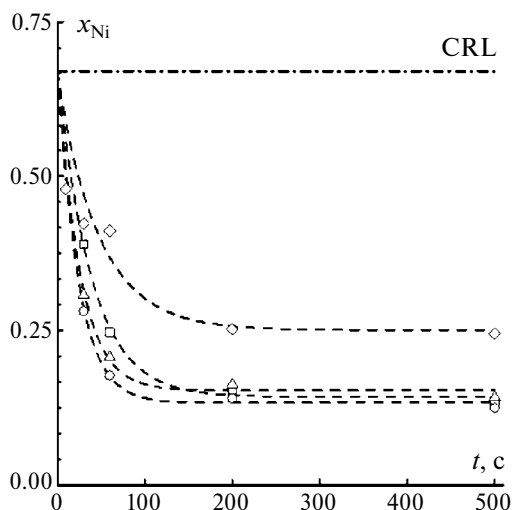


Рис. 4. Изменение атомной доли никеля в покрытии, осажденном из $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ при потенциалах $E_{\text{dep}} = -860$ ($\circ$), -880 (Δ), -900 ($\square$), -1000 ($\diamond$) мВ. Пунктир – результат нелинейного регрессионного анализа по формуле (1). Уровень CRL (composition reference line) соответствует атомной доле никеля в случае нормального осаждения, когда соотношение концентраций металлов в сплаве и ионов в растворе совпадает ($x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zn}} = c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 2$).

высокая, что позволяет предположить нормальный характер соосаждения непосредственно в момент инициации катодного процесса, когда механизм гидроксидного подавления, скорее всего, еще не реализуется. Исходя из данного предположения, зависимость атомной доли никеля в покрытии от времени удалось описать экспоненциальной формулой:

$$x_{\text{Ni}}(t) = a + b \cdot \exp(-c/t), \quad (1)$$

аппроксимационные коэффициенты которого (a, b, c) определены методом нелинейного регрессионного анализа (табл. 1).

По данным о химическом составе покрытий Zn-Ni гравиметрическим методом определили выход по току, который снижается при смещении потенциала в отрицательную сторону (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации в уравнении (1) и выход по току для процесса катодного соосаждения никеля и цинка из $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$

E , мВ	a	b	c	Выход по току
–860	0.1433	0.5276	38.40	88.6%
–880	0.1338	0.5360	23.50	94.2%
–900	0.1538	0.5156	25.29	73.3%
–1000	0.2512	0.4067	48.08	57.4%

Это можно объяснить увеличением вклада реакции выделения H_2 в общий катодный ток.

Таким образом, при анализе потенциостатических хроноамперограмм в ходе установления механизма и кинетики нуклеации цинка и никеля при их соосаждении из хлоридно-аммонийного электролита необходимо принимать во внимание несколько факторов: аномальный характер соосаждения металлов, изменение химического состава покрытия во времени на начальном этапе процесса осаждения, а также протекание побочного процесса восстановления водорода.

Для установления механизма и определения диффузионно-кинетических параметров нуклеации и роста зародыша с учетом всех этих факторов проводили сопоставление экспериментальных хроноамперограмм с теоретическими соотношениями, описывающими токовый транзистент.

В случае процессов осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов использовали модель Шарифкера-Хиллса [35–37], в рамках которой зависимость плотности тока электрокристаллизации металла i_{dep} от времени нуклеации t подчиняется следующему уравнению:

$$i_{\text{dep}}^{\text{metal}}(t) = \frac{zFD^{1/2}c^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{metal}}(t). \quad (2)$$

Здесь

$$\theta^{\text{metal}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D \left(8 \pi c^0 V_m \right)^{1/2} \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

представляет собой долю поверхности электрода, соответствующую площади диффузионных зон растущих кластеров осаждаемого металла, z — число электронов, участвующих в реакции восстановления иона металла ($z = 2$ для никеля и цинка), $F = 96485$ Кл/моль — постоянная Фарадея, D — коэффициент диффузии иона осаждаемого металла ($\text{см}^2/\text{с}$), c^0 — концентрация иона осаждаемого металла в объеме раствора (моль/дм³), V_m — молярный объем осадка ($V_{m,\text{Ni}} = 6.6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{m,\text{Zn}} = 9.2 \text{ см}^3/\text{моль}$), N_0 — плотность центров зародышеобразования (см^{-2}), A — константа скорости нуклеационного процесса (с^{-1}).

Для теоретического описания электроосаждения сплава Zn–Ni за основу взята модель нуклеации/роста биметаллической фазы при потенциостатической катодной поляризации [38], в рамках которой диффузионные задачи для двух различных ионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ с объемными концентрациями c_1^0 и c_2^0 объединены в нестационарную за-

дачу диффузионного массопереноса псевдоиона с объемной концентрацией $c^* = c_1^0 = \gamma c_2^0$ ($\gamma = c_1^0/c_2^0$) и кажущимся коэффициентом диффузии

$$D_a = \frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1}. \quad (4)$$

Токовый транзистент электроосаждения бинарной системы описывается выражением

$$i_{\text{dep}}^{\text{alloy}}(t) = \frac{FD_w c^*}{\pi^{1/2} D_a^{1/2} t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{alloy}}(t) \quad (5)$$

и включает z_1 и z_2 — число электронов, участвующих в соответствующих реакциях восстановления металлов (в настоящей работе 1 — Ni^{2+} , 2 — Zn^{2+} , $z_1 = z_2 = 2$), а также коэффициент электромассопереноса

$$D_w = \frac{z_1 \gamma D_1 + z_2 D_2}{\gamma \left[z_1 c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) + z_2 c_2^0 / (c_1^0 + c_2^0) \right]}, \quad (6)$$

который является средневзвешенной характеристикой, учитывающей соответствующие вклады обоих компонентов в общий поток [38]. Входящая в выражение (5) доля поверхности электрода $\theta^{\text{alloy}}(t)$, занимаемая диффузионными зонами кластеров осаждаемых металлов, в данном случае задается соотношением

$$\theta^{\text{alloy}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D_a^{1/2} D_w^{1/2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[8 \pi c V_m(t) \right]^{1/2} \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\}. \quad (7)$$

В отличие от аналогичного выражения (3) для индивидуального металла, в формуле (7) фигурирует молярный объем бинарного сплава. В случае нормального соосаждения V_m рассчитывается как средневзвешенное молярных объемов металлов с использованием соотношения концентраций их ионов в растворе [38, 44–47]:

$$V_m = V_{m,1} c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) + V_{m,2} \left[1 - c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) \right]. \quad (8)$$

Однако в рассматриваемой нами системе такой подход не применим из-за аномального соосаждения никеля и цинка. Поэтому в настоящей работе молярный объем сплава рассчитывали с использованием атомных долей металлов в сплаве. Кроме того, при регрессионном анализе опытных хроноамперограмм дополнительно учитывали, что V_m меняется во времени, поскольку атомные доли никеля и цинка в сплаве зависят от t :

$$V_m(t) = x_{\text{Ni}}(t) V_{m,\text{Ni}} + [1 - x_{\text{Ni}}(t)] V_{m,\text{Zn}}. \quad (9)$$

Выражения (2) и (5) имеют аналогичную математическую форму, но второе включает комплексные параметры $D_w/D_a^{1/2}$ и $N_0 D_a^{1/2} D_w^{1/2}$, зависящие от коэффициентов диффузии ионов двух различных металлов, без знания которых невозможно выделить значение плотности центров зародышеобразования N_0 , что затрудняет ее оценку для процесса соосаждения цинка и никеля. Поэтому коэффициенты диффузии Zn^{2+} и Ni^{2+} были независимо определены сопоставлением выражения Шарифкера-Хиллса (2) с опытными хроноамперограммами осаждения индивидуальных металлов из соответствующих хлоридно-аммонийных электролитов при тех же катодных потенциалах, что и Zn, Ni-сплав.

Наряду с основными процессами электроосаждения металлов учитывали вклад реакции выделения водорода в общий транзистент катодного тока, используя подход Паломара–Пардаве [39], в рамках которого скорость восстановления протона



в токовых единицах может быть описана следующими выражениями:

$$i_{PR}^{metal}(t) = k_{PR} F \left(\frac{2}{\pi} c^0 V_m \right)^{1/2} \cdot \theta^{metal}(t) \quad (11)$$

для осаждения индивидуального металла и

$$i_{PR}^{alloy}(t) = k_{PR} F \left(\frac{2c^*}{\pi} \left[x_{Ni}(t) V_{m,Ni} + [1 - x_{Ni}(t)] V_{m,Zn} \right] \right)^{1/2} \cdot \theta^{alloy}(t) \quad (12)$$

в случае осаждения сплава. Здесь k_{PR} – константа скорости реакции восстановления водорода (моль $cm^{-2} s^{-1}$).

Наблюдаемый экспериментально начальный резкий спад тока на катодных хроноамперограммах (рис. 2а и 3) противоречит рассмотренным выше моделям нуклеации, согласно которым в момент времени $t = 0$ скорость процесса равна нулю. Обычно такое снижение тока приписывается процессу заряжения двойного электрического слоя. Так, согласно [48, 49], соответствующий вклад в катодную плотность тока коррелирует со скоростью адсорбционных процессов с участием ионов на поверхности электрода и в ленгмюровском приближении задается экспоненциальной формулой:

$$i_{decay}(t) = k_1 \cdot \exp(-k_2 t). \quad (13)$$

Альтернативная причина начального спада тока [50] связана с осаждением металла на подложке, помимо его восстановления на поверхности растущих кластеров новой фазы. Принимая во внимание, что в рамках обоих подходов снижение катодной плотности тока описывается экспоненциальной функцией (13), в настоящей работе мы не уточняли причин начального спада тока, но учитывали $i_{decay}(t)$ в виде формулы (13) при численном сопоставлении экспериментальных и теоретических хроноамперограмм.

Нелинейный регрессионный анализ и определение диффузионно-кинетических параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы (коэффициентов диффузии ионов цинка $D_{Zn^{2+}}$ и никеля $D_{Ni^{2+}}$, плотности центров зародышеобразования N_0 , константы скорости нуклеационного процесса A , константы скорости реакции восстановления водорода k_{PR} , кажущегося коэффициента диффузии D_a , коэффициента электромассопереноса D_w) проводили в программе TableCurve методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта, используя соотношения

$$i^{metal}(t) = i_{dep}^{metal}(t) + i_{PR}^{metal}(t) + i_{decay}(t), \quad (14)$$

$$i^{alloy}(t) = i_{dep}^{alloy}(t) + i_{PR}^{alloy}(t) + i_{decay}(t) \quad (15)$$

для обработки хроноамперограмм осаждения индивидуальных металлов и соосаждения сплава соответственно. Для увеличения сходимости в некоторых случаях (обычно при менее отрицательных потенциалах) в первых двух слагаемых формул (14) и (15) учитывали индукционный период t_0 процесса нуклеации заменой $t = t - t_0$ [51, 52].

Экспериментальные транзистенты тока и хроноамперограммы, рассчитанные по соотношениям (14) и (15) с учетом формул (2)–(7), (9), (11)–(13), хорошо согласуются между собой (маркеры и сплошные линии на рис. 2а и 3) с коэффициентом регрессии не менее 0.98.

По результатам нелинейного регрессионного анализа были построены парциальные хроноамперограммы процессов электрокристаллизации металлов и восстановления водорода (рис. 5) во всех исследуемых электролитах.

Сравнение кривых для реакции выделения водорода показывает, что значения скорости данного побочного процесса на цинке и покрытиях цинк-никель близки и относительно невелики по сравнению с никелем (рис. 5, кривые 2). Аналогичный вывод можно сделать, анализируя значения константы скорости k_{PR} (рис. 6а). Видно, что

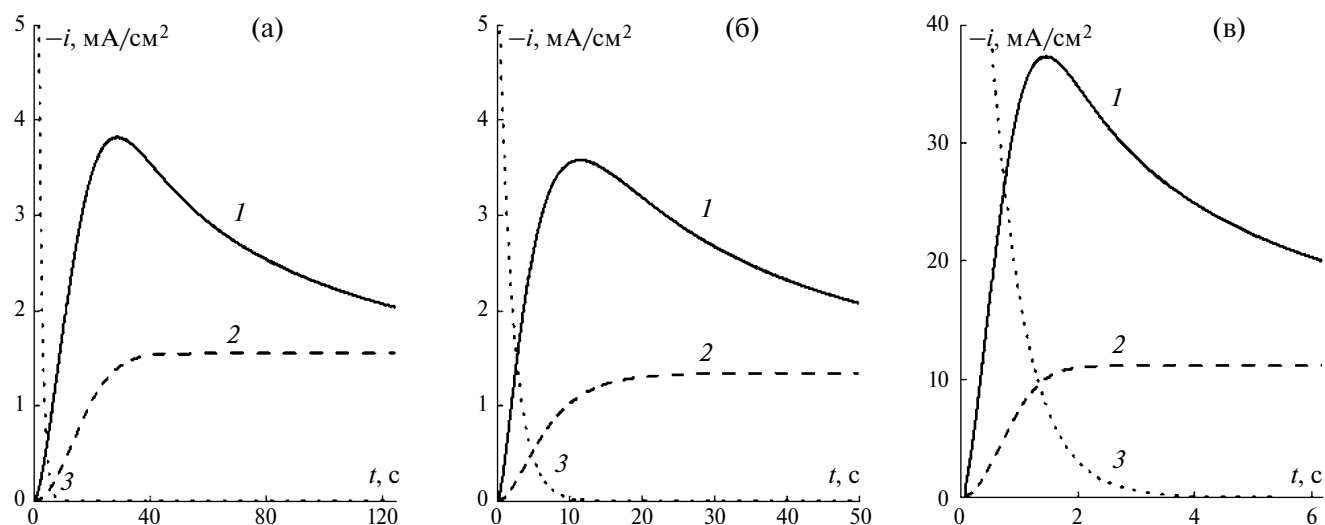


Рис. 5. Парциальные токовые транзиенты электрокристаллизации (1), реакции восстановления водорода (2) и заряжения двойного электрического слоя (3), полученные по результатам нелинейного регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде в 0.08 M $\text{NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (a), 0.04 M $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (б) и 0.08 M $\text{NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (в) при потенциале $E = -880 \text{ мВ}$.

при смещении потенциала осаждения в катодную область k_{PR} увеличивается во всех исследуемых электролитах и растет в ряду $\text{Zn} < \text{Zn-Ni} < \text{Ni}$, что можно объяснить снижением перенапряжения выделения водорода при разблагораживании электродного потенциала и переходе от цинка к каталитически активному никелю.

Константа скорости нуклеации A увеличивается с потенциалом и слабо меняется при переходе от одной металлической системы к другой (рис. 6б). В зависимости от значения A процесс активации потенциальных центров зароды-

шеобразования классифицируется как мгновенный (при $A \gg 1/t$) или непрерывный (если $A \ll 1/t$) [53]. Анализ полученных значений константы скорости нуклеации показывает, что отности исследуемые процессы осаждения цинка, никеля и их соосаждения из хлоридно-аммонийного электролита к одному из предельных случаев активации нуклеационных центров не представляется возможным. Однако учитывая, что кинетический параметр A в среднем не превышает 3 с^{-1} , независимо от состава электролита осаждения, можно сделать вывод о преимущественном

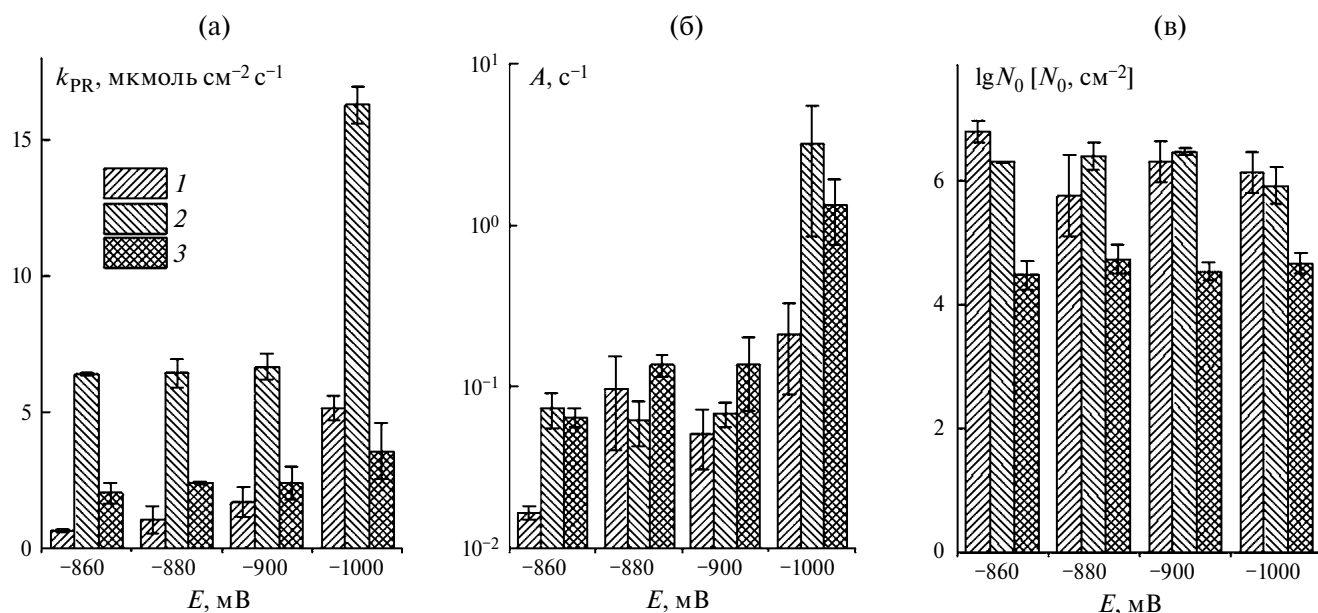


Рис. 6. Зависимости константы скорости реакции восстановления водорода (а), константы скорости нуклеационного процесса (б) и плотности центров зародышеобразования (в) от катодного потенциала, найденные по результатам нелинейного регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде, полученных в 0.04 M $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (1), 0.08 M $\text{NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (2) и 0.08 M $\text{NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3).

Таблица 2. Значения коэффициентов диффузии ионов цинка $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и никеля $D_{\text{Ni}^{2+}}$ в индивидуальных растворах, кажущегося коэффициента диффузии D_a , коэффициента электропереноса D_w в растворе соосаждения

E , мВ	$D_{\text{Zn}^{2+}}$, см ² /с	$D_{\text{Ni}^{2+}}$, см ² /с	D_a , см ² /с	D_w , см ² /с	$D_w/D_a^{1/2}$, см/с ^{1/2} (регрессия)	$D_w/D_a^{1/2}$, см/с ^{1/2} (расчет)
–860	$1.69 \cdot 10^{-6}$	$3.48 \cdot 10^{-5}$	$2.38 \cdot 10^{-5}$	$3.56 \cdot 10^{-5}$	$6.13 \cdot 10^{-3}$	$7.31 \cdot 10^{-3}$
–880	$7.06 \cdot 10^{-6}$	$4.58 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$	$4.93 \cdot 10^{-5}$	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$8.60 \cdot 10^{-3}$
–900	$1.35 \cdot 10^{-5}$	$4.06 \cdot 10^{-5}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$	$5.35 \cdot 10^{-3}$	$8.43 \cdot 10^{-3}$
–1000	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$9.25 \cdot 10^{-5}$	$6.86 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$

механизме непрерывной нуклеации, вероятность реализации которого возрастает при снижении катодного потенциала. Данный вывод коррелирует с данными для цинка [54, 55] как основного компонента осаждаемых сплавов Zn–Ni, согласно которым в растворе ZnCl_2 при малых концентрациях (от 0.01 до 0.1 М) 3D-нуклеация характеризуется непрерывной активацией центров зародышеобразования. Аналогичный режим непрерывной активации и влияние катодного потенциала ранее выявлены для хлоридных электролитов осаждения сплавов Zn–Ni в [56]: снижение вероятности реализации механизма мгновенной нуклеации связывается с образованием адсорбированных частиц $\text{ZnOH}_{(\text{ад})}$, блокирующих активные центры осаждения на катодной поверхности, тем самым препятствуя доступу и восстановлению Ni^{2+} -ионов.

Оценка плотности активных центров зародышеобразования в рассматриваемой системе осложняется необходимостью разделения на составляющие комплексного параметра регрессии $N_0 D_a^{1/2} D_w^{1/2}$, входящего в соотношение (7). Разделить параметры N_0 , D_a и D_w становится возможным, только если известны значения коэффициентов диффузии ионов цинка и никеля в растворе соосаждения. В первом приближении для расчета значений D_a и D_w по формулам (4) и (6) использовали коэффициенты диффузии Zn^{2+} и Ni^{2+} , найденные по хроноамперограммам в индивидуальных растворах (табл. 2).

Найденные значения $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и $D_{\text{Ni}^{2+}}$, как и их небольшой рост при увеличении катодного потенциала, согласуются с литературными данными [57, 58]. Комплексный параметр $D_w/D_a^{1/2}$, рассчитанный альтернативными способами: по формулам (4) и (6), а также регрессионным анализом по выражению (5), – принимает близкие значения (табл. 2). Наблюдаемое различие, вероятно, связано с изменениями $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и $D_{\text{Ni}^{2+}}$

при переходе от индивидуальных растворов к раствору соосаждения, в том числе по причине снижения диффузионной подвижности ионов из-за образования барьерного слоя гидроксида цинка в ходе реализации механизма гидроксидного подавления.

Оценка значений D_a и D_w позволила по значениям комплексного параметра $N_0 D_a^{1/2} D_w^{1/2}$, найденного в ходе регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм, определить плотность центров зародышеобразования N_0 . Анализ показывает, что данная характеристика нуклеационного процесса практически не меняется при варьировании потенциала осаждения. Значения N_0 близки в случае осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов, но существенно (почти на два порядка величины) снижаются при переходе к цинк-никелевым покрытиям. Данный эффект наряду с уменьшением диффузионной подвижности ионов (табл. 2) может служить причиной снижения скорости восстановления ионов никеля и, как следствие, аномального соосаждения металлов из хлоридно-аммонийного электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катодное соосаждение никеля и цинка из хлоридно-аммонийного электролита протекает электрохимически необратимо и контролируется стадией трехмерной диффузии к растущему осадку новой фазы бинарного сплава. Процесс осложнен протеканием параллельного процесса восстановления водорода, вклад которого в общий катодный ток увеличивается при более отрицательных потенциалах осаждения, что приводит к снижению выхода по току. Восстановление никеля в присутствии цинка сильно заторможено, что приводит к аномальному соосаждению металлов, которое подтверждается результатами рентгеноспектрального определения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия.

Установление механизма и диффузионно-кинетических параметров гетерогенной нуклеации при катодном осаждении покрытия цинк-никель из хлоридно-аммонийного электролита осложнено аномальным характером соосаждения металлов, изменением химического состава покрытия во времени на начальном этапе процесса осаждения, а также протеканием побочной реакции восстановления водорода.

В рамках модифицированной 3D-диффузионной модели зародышеобразования и роста новой фазы при электроосаждении бинарного сплава с применением нелинейного регрессионного анализа рассчитаны парциальные хроноамперограммы совместной электрокристаллизации никеля и цинка, а также побочного катодного процесса выделения водорода. Определены основные диффузионно-кинетические параметры нуклеационного процесса.

Значения константы скорости восстановления водорода, сопровождающей осаждение цинка и покрытий цинк-никель, близки, но ниже, чем в случае осаждения никеля, что можно объяснить невысоким содержанием каталитически активного никеля в осаждаемом покрытии.

Константа скорости нуклеации возрастает при смещении потенциала осаждения в катодную сторону и почти не изменяется при переходе от одной металлической системы к другой, не превышая 3 с^{-1} , что позволяет сделать вывод о преимущественной реализации механизма непрерывной нуклеации при соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

Плотность центров зародышеобразования почти не зависит от потенциала осаждения, принимает близкие значения для процессов осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов, но сильно уменьшается в случае сплавов цинк-никель, что коррелирует с замедлением восстановления ионов Ni^{2+} и аномальным характером соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета за проведение рентгеноспектрального микроанализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рам-

ках соглашения № 075-15-2021-1351 в части исследования свойств функциональных материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lotfi, N., Aliofkhazraei, M., Rahmani, H., and Barati Darband Gh., Zinc-nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 1102. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060187>
2. Rashmi, D., Pavithra, G.P., Praveen, B.M. Devapal, D., Nayana, K.O., and Nagaraju, G., Electrodeposition of Zn–Ni monolithic coatings, characterization, and corrosion analysis, *J. Fail. Anal. and Preven.*, 2020, vol. 20, p. 513. <https://doi.org/10.1007/s11668-020-00848-3>
3. Anwar, Sh., Zhang, Y., and Khan, F., Electrochemical behaviour and analysis of Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths, *IOP Conference Series: Mater. Sci. and Engineering*, 2018, vol. 458, p. 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/458/1/012005>
4. Feng, Zh. Li, Q., Zhang, J., Yang, P., Song, H., and An, M., Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath, *Surf. Coat. Tech.*, 2015, vol. 270. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.020>
5. Benballa, M., Nils, L., Sarret, M., and Müller, C., Zinc–nickel codeposition in ammonium baths, *Surf. Coat. Tech.*, 2000, vol. 123, p. 55. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00397-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00397-7)
6. Barceló, G., García-Lecina, E., Sarret, M., Müller, C., and Pregonas, J., Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, vol. 28, p. 1113. <https://doi.org/10.1023/A:1003461109203>
7. Hosseini, M.G., Abdolmaleki, M., and Ashrafpour, S., Preparation, characterization, and application of alkaline leached Ni/Zn–Ni binary coatings for electro-oxidation of methanol in alkaline solution, *J. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 42, p. 153. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0382-8>
8. Fukumizu, T., Kotani, F., Yoshida, A., and Katagiri, A., Electrochemical Formation of Porous Nickel in Zinc Chloride-Alkali Chloride Melts, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. C629. <https://doi.org/10.1149/1.2216401>
9. Kaluzhina, S.A., Kozaderov, O.A., Marygina, Yu.I., and Protasova, I.V., Cathodic behavior of the dealloyed Ni–Zn coating in sodium hydroxide solution, *Int. J. Corr. Scale Inhib.*, 2020, vol. 9, p. 334. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-22>

10. Cai, J., Xu, J., Wang, J., Zhang, L., Zhou, H., Zhong, Y., Chen, D., Fan, H., Shao, H., Zhang, J., and Cao, Ch., Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.084>
11. Barceló, G., García, J., Sarret, Müller, M.C., and Pregonas, J., Properties of Zn–Ni alloy deposits from ammonium baths, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, vol. 24, p. 1249. <https://doi.org/10.1007/BF00249889>
12. Fratesi, R. and Roventi, G., Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH_4Cl , *J. Appl. Electrochem.*, 1992, vol. 22, p. 657. <https://doi.org/10.1007/BF01092615>
13. Elkhatabi, F., Sarret, M., and Müller, C., Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 404, p. 45. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04359-4)
14. Byk, T., Gaevskaya, T.V., and Tsybulskaya, L., Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 2008, vol. 202, p. 5817. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.058>
15. Soleimangoli, F., Hosseini, A., Davoodi, A., Mokhtari, A., and Alishahi, M., Effect of NH_4Cl on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni Zn coatings with hierarchical nano/microstructure, *Surf. Coat. Tech.*, 2020, vol. 394, p. 125825. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125825>
16. Burlyaev, D.V., Tinaeva, A.E., Tinaeva, K.E., and Kozaderov, O.A., Electrodeposition of zinc–nickel coatings from glycine-containing ammonium-chloride electrolyte, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, vol. 56, p. 552. <https://doi.org/10.1134/S2070205120030077>
17. Kozaderov, O.A., Tinaeva, K.E., Tinaeva, A.E., and Burlyaev, D.V., Cathodic deposition of zinc-nickel coatings from a dilute ammonium chloride electrolyte with a high glycine concentration, *Condensed Matter and Interphases*, 2020, vol. 22(3), p. 320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>
18. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys*, vol. I, New York and London: Acad. Press, 1963, p. 84.
19. Roventi, G., Fratesi, R., Guardia, R.D., and Barucca, G., Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, vol. 30, p. 173. <https://doi.org/10.1023/A:1003820423207>
20. Rodriguez-Torres, I., Valentin, G., and Lapicque, F., Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonia-containing baths, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, p. 1035. <https://doi.org/10.1023/A:1003610617785>
21. Lin, Y.P. and Selman, J.R., Electrodeposition of corrosion-resistance Ni–Zn alloy. I. Cyclic voltammetric study, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140(5), p. 1299. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2220974>
22. Rizwan, R., Mehmood, M., Imran, M., Ahmad, J., Aslam, M., and Akhter, J., Deposition of nanocrystalline zinc-nickel alloys by D.C. plating in additive free chloride bath, *Mater. Trans.*, 2007, vol. 48, p. 1558. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2007022>
23. Chang, B.-Y. and Park, S.-M., Relative contributions of Ni^{2+} and Zn^{2+} reduction currents to anomalous electrodeposition of Zn–Ni alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151(12), p. C786. <https://doi.org/10.1149/1.1814032>
24. Müller, C., Sarret, M., and Benballa, M., Some peculiarities in the codeposition of zinc–nickel alloys, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2811. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00493-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00493-5)
25. Pinto, J., Quiroz, D., Delvasto, P., and Blanco, S., Characterization of a zinc-nickel alloy coating obtained from an electrolytic bath produced with spent batteries as raw materials, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 1119, p. 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012005>
26. Zakiyya, H. and Kekesi, T., Potentiodynamic study of the effects of nickel on the electrodeposition of zinc from chloride media, *Int. J. Eng. Manag. Sci.*, 2023, vol. 8, p. 15. <https://doi.org/10.21791/IJEMS.2023.2.2>
27. Shtin, S.V., Gabidulin, V.V., and Yusupova, L.I., Study of the composition and structure of zinc-nickel coatings deposited from slightly acidic electrolytes on an iron sublayer, *Bull. South Ural State Univer. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16(4), p. 147. <http://dx.doi.org/10.14529/met160417>
28. Eliaz, N., Venkatakrishna, K., and Hegde, A., Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys, *Surf. Coat. Tech.*, 2010, vol. 205, p. 1969. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.077>
29. Rehim, S., Fouad, E., Wahab, S., and Hassan, H., Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, p. 1413. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00327-4](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(95)00327-4)
30. Lichusina, S., Chodosovskaja, A., Sudavicius, A., Juškėnas, R., Bučinskienė, D., Selskis, A., and Juzeliunas, E., Cobalt-rich Zn–Co alloys: Electrochemical deposition, structure and corrosion resistance, *Chemija*, 2008, vol. 19, p. 25.
31. Vasilache, T., Gutt, S., Sandu, I., Vasilache, V., Gutt, G., Risca, I.-M., and Sandu, A.V., Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition, *Recent Patents on Corrosion Sci.*, 2010, vol. 2, p. 1. <http://dx.doi.org/10.2174/1877610801002010001>
32. Hegde, A., Venkatakrishna, K., and Eliaz, N., Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys, *Surf. Coat. Tech.*, 2010, vol. 205, p. 2031. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.102>

33. Fashu, S. and Khan, R., Recent work on electrochemical deposition of Zn–Ni (–X) alloys for corrosion protection of steel, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, vol. 66, 16 p.
<http://dx.doi.org/10.1108/ACMM-06-2018-1957>
34. Thangaraj, V. and Hegde, A., Electrodeposition and compositional behaviour of Zn–Ni alloy, *Ind. J. Chem. Tech.*, 2007, vol. 14, p. 246.
35. Scharifker, B. and Mostany, J., Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 177, p. 13.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80207-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(84)80207-7)
36. Scharifker, B. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
37. Scharifker, B., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M., and Gonzalez, I., On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1005.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1391713>
38. Díaz-Morales, O., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B., Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 345.
<https://doi.org/10.1007/s10008-012-1881-6>
39. Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B., Arce, E.M., and Romero-Romo, M., Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50(24), p. 4736.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
40. Galus, Z., Fundamentals of electrochemical analysis, *Ellis Horwood*, New York, 1976, p. 313.
41. Fukushima, H., Akiyama, T., Higashi, K., Kammel, R., and Karimkhani, M., Electrodeposition behavior of Zn–Ni alloys from sulfate baths over a wide range of current density, *Metall*, 1988, vol. 42, p. 242.
42. Ishihara, M., Yumoto, H., Akashi, K., and Kamei, K., Zinc-nickel alloy whiskers electrodeposited from a sulfate bath, *Mater. Sci. and Engineering B-advanced Functional Solid-state Mater.*, 1996, vol. 38, p. 150.
[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)01429-2](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107(95)01429-2)
43. Chouchane, S., Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field, *Surf. Coat. Tech.*, 2007, vol. 201(14), p. 6212.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.015>
44. Ghaziof, S., Kilmartin, P.A., and Gao, W., Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 755, p. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.041>
45. Pires, M., The need for a more comprehensive model for the current transient in anomalous electrochemical deposition of metal alloys exemplified by Ni–Fe co-deposition, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 2016, vol. 34, p. 295.
<https://doi.org/10.4152/pea.201605295>
46. Aldana-González, J., Sampayo-Garrido, A., Oca-Yemaha, M., Sánchez, W., Ramírez-Silva, M., Arce-Estrada, E., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardavé, M., Electrochemical nucleation and growth of Mn and Mn–Zn Alloy from leached liquors of spent alkaline batteries using a deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. D199.
<https://doi.org/10.1149/2.0761906jes>
47. Barreiros, P. and Pires, M., Analysis of the electrodeposition process of Fe–Mn films from sulfate electrolytes, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 7.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab59e8>
48. Hölzle, M., Retter, U., and Kolb, D., The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111), *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 371, p. 101.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03235-H](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03235-H)
49. Garfias Garcia, E., Romero-Romo, M., María, T., Ramírez-Silva, and Palomar-Pardavé, M., Overpotential nucleation and growth of copper onto polycrystalline and single crystal gold electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 3102.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13938-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13938-1)
50. Altimari, P., Schiavi, P.G., Rubino, A., and Pagnanelli, F., Electrodeposition of cobalt nanoparticles: an analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion-control, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 113413.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113413>
51. Manh, T.L., Arce-Estrada, E.M., Mejia-Caballero, I., Rodriguez-Clemente, E., Sanchez, W., Aldana-Gonzalez, J., Lartundo-Rojas, L., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardave, M., Iron electrodeposition from Fe(II) ions dissolved in a choline chloride: urea eutectic mixture, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165(16), p. D808.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0561816jes>
52. Rezaei, M., Ghorbani, M., and Dolati, A., Electrochemical investigation of electrodeposited Fe–Pd alloy thin films, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, p. 483.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.022>
53. Scharifker, B. and Mostany, J., Nucleation and growth of new phases on electrode surfaces. In *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann*. Chapter: 4; Pletcher, D., Tian, Z.-Q., Williams, D.E., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2014.
<https://doi.org/10.1002/9781118694404.ch4>
54. Trejo, G., Ortega, R., and Meas, Y., Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145(12), 4090.
<https://doi.org/10.1149/1.1838919>
55. Raeissi, K., Saatchi, A., and Golozar, M.A., Nucleation and growth of zinc electrodeposited onto electropolished and mechanically polished steel surfaces, *Transactions of the IMF*, 2003, vol. 81(6), p. 186.
<https://doi.org/10.1080/00202967.2003.11871537>

56. Asseli, R., Benaicha, M., Derbal, S., Allam, M., and Dilmli, O., Electrochemical nucleation and growth of Zn–Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 847, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113261>
57. Song, Y., Tang, J., Hu, J., Liu, Sh., Fu, Y., and Ji, X., Insights into electrodeposition process of nickel from ammonium chloride media with speciation analysis and in situ synchrotron radiation X-ray imaging, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.033>
58. Patil, S.F. and Nath, M., Diffusivity of zinc ions in aqueous alkali-metal chlorides, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, vol. 40(1), p. 40.
<https://doi.org/10.1021/je00017a011>