

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)

На правах рукописи



ТИНАЕВА АЛИНА ЕВГЕНЬЕВНА

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА И НИКЕЛЯ
ПРИ КАТОДНОМ СООСАЖДЕНИИ ИЗ ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ
ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
доцент Козадеров О.А.

Воронеж – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Общая характеристика гальванических Zn,Ni-сплавов	14
1.2. Кинетика электроосаждения никеля, цинка и цинк-никелевых сплавов.....	17
1.3. Роль органических добавок в кинетике осаждения никеля, цинка и Zn,Ni-сплавов	24
1.4. Модели нуклеации при электроосаждении металлов и сплавов	38
1.4.1. Кинетика нуклеации при катодном осаждении никеля	42
1.4.2. Кинетика нуклеации при электроосаждении цинка	46
1.4.3. Кинетика нуклеации при катодном соосаждении никеля и цинка	48
Заключение к Главе 1	50
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1. Объекты исследования	51
2.2. Электрохимические методы исследования	55
2.3. Физические методы исследования	56
2.4. Математические методы обработки результатов эксперимента.....	57
ГЛАВА 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТОДНОГО СООСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНОГО РАСТВОРА В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА	58
Заключение к Главе 3	73

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПРИ СОСАЖДЕНИИ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА	75
4.1. Аномальное электроосаждение Zn,Ni-сплавов.....	75
4.2. Модели 3D-нуклеации и роста новой фазы при электроосаждении индивидуальных металлов и бинарного сплава	81
4.3. Кинетика электрокристаллизации цинк-никелевых сплавов из хлоридно-аммонийных растворов.....	85
Заключение к Главе 4	93
ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРАХ.....	95
Заключение к Главе 5	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ

E_k – катодный потенциал, мВ

E_a – анодный потенциал, мВ

$E(0)$ – бестоковый потенциал, мВ

E_{dep} – электродный потенциал осаждения, мВ

E_{corr} – коррозионный потенциал, мВ

E_m – потенциал пика, мВ

i – плотность тока, мА/см²

i_m – плотность тока пика, мА/см²

i_{corr} – плотность тока коррозии, мкА/см²

V – скорость сканирования электродного потенциала, мВ/с

S_{geom} – геометрическая площадь поверхности электрода, см²

W_{Me} – массовая доля металла (Zn или Ni)

m_{Me} – масса металла (Zn или Ni), г

$m_{покрытия}$ – масса осажденного цинк-никелевого покрытия, г

n – количество моль металла (Zn или Ni), моль

M – молярная масса металла (Zn или Ni), г/моль

F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль

z – число электронов

BT – выход по току, %

q – заряд, пошедший на осаждение металла в сплаве, Кл

$q_{общ}$ – общий заряд, Кл

x_{Ni} – атомная доля никеля в покрытии, %

x_{Zn} – атомная доля цинка в покрытии, %

CRL – линия, соответствующая атомной доле никеля в случае нормального осаждения (composition reference line)

t – время осаждения, с

t_0 – время индукционного периода, с

$V_{m,Ni}$ – молярный объем никеля, $6.6 \text{ см}^3/\text{моль}$

$V_{m,Zn}$ – молярный объем цинка, $9.2 \text{ см}^3/\text{моль}$

V_m – молярный объем сплава ZnNi

c^0 – молярная концентрация ионов в растворе, моль/л

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$

D_a – кажущийся коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$

D_w – коэффициент электропереноса, $\text{см}^2/\text{с}$

A – константа скорости нуклеационного процесса, с^{-1}

k_{PR} – константа скорости реакции восстановления водорода, $\text{мкмоль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

N_0 – плотность центров зародышеобразования, см^{-2}

α – доля компонентов в растворе

$\lg \beta_n$ – десятичный логарифм константы устойчивости комплексов

СВЭ – стандартный водородный электрод

pH – отрицательный десятичный логарифм равновесной активности ионов гидроксония

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Гальванические покрытия на основе сплавов системы цинк-никель, полученные электроосаждением из водных растворов, широко применяются для защиты от коррозии, а также являются перспективным исходным материалом для получения пористых никелевых электрокатализаторов методом селективного растворения цинка. Химический состав, структура и свойства цинк-никелевых покрытий, полученных катодным осаждением, взаимосвязаны с кинетикой процесса на этапе электрокристаллизации металлов, закономерности которого, в свою очередь, зависят от состава электролита и условий осаждения. Для электрохимического синтеза гальванических покрытий Zn-Ni, обогащенных цинком, одними из наиболее используемых являются хлоридно-аммонийные электролиты, введение в которые органических добавок (например, аминокислот), участвующих в процессах комплексообразования или адсорбции на поверхности катода, может оказывать существенное влияние на скорость и механизм соосаждения металлов. Для целенаправленного получения сплавов с определенными физико-химическими и морфологическими характеристиками, а также обоснованного выбора условий электрохимического синтеза цинк-никелевых покрытий, заданного химического и фазового состава, необходимо знание кинетических закономерностей катодного совместного осаждения никеля и цинка.

Решение данной актуальной проблемы осложняется тем, что в хлоридно-аммонийных электролитах процесс протекает по механизму аномального соосаждения, при котором скорость выделения электроположительного компонента (никеля) оказывается ниже, чем электроотрицательного (цинка). Кроме того, из-за низкого значения рН в таких электролитах достаточно велик вклад побочного процесса катодного восстановления водорода, а сложный состав раствора осаждения, содержащего органические соединения, определяет возможность нестационарного адсорбционного накопления компонентов на поверхности электрода. Совокупность этих факторов существенно затрудняет как выделение парциальной скорости электрокристаллизации при совместном

катодном осаждении цинка и никеля, так и установление механизма и диффузионно-кинетических параметров данного процесса.

Таким образом, актуальность темы настоящего исследования определяется необходимостью решения проблемы установления кинетики электрокристаллизации при аномальном электрохимическом осаждении цинк-никелевых сплавов, обогащенных цинком, из кислых хлоридно-аммонийных растворов в присутствии органических соединений.

Степень разработанности темы исследования

Достаточно подробно исследована кинетика электроосаждения на этапе гетерогенного зародышеобразования для индивидуальных металлов из водных растворов осаждения различного состава. Так, кинетика электрокристаллизации никеля в хлоридных или аммиачных электролитах, содержащих различные аминокислоты, включая глицин, изучалась в работах Н.В. Соцкой (2012-2016 гг.), в которых установлены кинетические закономерности процесса, найдены параметры нуклеации никеля. Кинетика зародышеобразования при электроосаждении цинка в электролитах аналогичных составов изучалась в работах Дж. Трехо (1998 г.), М. Плата-Торреса (2007 г.), Д. Чжао (2020 г.), С. Янга (2020 г.). При этом не учитывались вклады реакции выделения водорода и адсорбционных явлений, характерных для исследованных растворов.

В отличие от индивидуальных компонентов, установлению кинетики нуклеации при осаждении бинарных цинк-никелевых систем посвящено весьма небольшое количество работ. При этом в литературе отсутствуют сведения о нуклеационной кинетике сплавов никель-цинк в хлоридно-аммонийных и глицинсодержащих электролитах. Для определения механизма и диффузионно-кинетических параметров гетерогенного зародышеобразования при совместном осаждении металлов наиболее широкое распространение получила модель Шарифкера-Хиллса, разработанная для индивидуального металла и не учитывающая ни аномальный характер соосаждения металлов в сплаве, ни вклады таких побочных процессов, как выделение водорода, заряджение двойного электрического слоя и адсорбция, сопровождающие процесс соосаждения цинка и

никеля в кислых хлоридно-аммонийных растворах в присутствии органических добавок.

Цель 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 в присутствии глицина.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Установление кинетики катодного осаждения индивидуальных металлов (цинка и никеля) из хлоридно-аммонийных водных растворов с учетом вклада побочной реакции выделения водорода.

2. Установление кинетики совместного аномального электрохимического выделения цинка и никеля из хлоридно-аммонийных водных растворов с учетом вклада побочной реакции выделения водорода и изменения состава формирующегося сплава Zn-Ni, в рамках модифицированной модели 3D-нуклеации и роста новой фазы при диффузионно-контролируемом катодном потенциостатическом осаждении бинарного сплава.

3. Выявление роли глицина в кинетике катодного соосаждения и электрокристаллизации цинка и никеля из хлоридно-аммонийного водного раствора с учетом изменений pH и ионного состава хлоридно-аммонийного электролита в ходе потенциостатического осаждения.

Научная новизна

1. Установлено, что в хлоридно-аммонийных электролитах независимо от концентрации основных компонентов (хлоридов цинка, никеля и аммония) и наличия глицина, кинетика катодного соосаждения цинка и никеля является смешанной диффузионно-электрохимической, при этом стадия переноса заряда протекает необратимо.

2. По данным мониторинга элементного состава цинк-никелевых покрытий в ходе их электроосаждения получено функциональное соотношение, описывающее изменение атомной доли никеля в гальваническом осадке во

времени, которое позволяет корректно учесть количественное изменение состава биметаллического покрытия при установлении кинетики электрокристаллизации в условиях аномального соосаждения цинка и никеля.

3. В рамках расширенной модели гетерогенной нуклеации Шарифкера-Мостани, модифицированной с учетом вкладов реакции выделения водорода и адсорбционных процессов на поверхности электрода, а также изменения химического состава цинк-никелевого покрытия во времени, с применением регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм рассчитаны парциальные транзисты тока и диффузионно-кинетические параметры электрокристаллизации (константа скорости активации и плотность центров зародышеобразования) при аномальном соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийных растворов.

4. Найдено, что 3D-нуклеация как индивидуальных металлов (никеля, цинка), так и цинк-никелевых сплавов при катодном потенциостатическом осаждении из хлоридно-аммонийных водных растворов протекает по механизму непрерывной активации центров зародышеобразования, а рост катодного биметаллического покрытия контролируется диффузией ионов к поверхности электрода.

5. Получены данные о количественном изменении ионного состава хлоридно-аммонийных электролитов в зависимости от потенциала осаждения, концентрации глицина, рН приэлектродного слоя в ходе потенциостатического осаждения сплавов цинк-никель, позволившие подтвердить, что подщелачивание приэлектродного слоя является основной причиной аномального осаждения Zn,Ni-сплавов, которое затрудняется в присутствии глицина и с увеличением его концентрации.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Теоретическая значимость заключается в разработке нового подхода к характеристике кинетики нуклеации металлов в условиях их аномального совместного потенциостатического осаждения, в основу которого положена модификация моделей 3D-нуклеации и роста новой фазы при диффузионно-

контролируемом катодном выделении индивидуального металла и бинарного сплава. Данный подход позволяет корректно определить парциальную скорость электрокристаллизации металлов при формировании биметаллического покрытия, осложненном побочными нестационарными процессами выделения водорода и адсорбционного накопления компонентов раствора на поверхности электрода.

Практическая значимость заключается в разработке нового глицинсодержащего хлоридно-аммонийного электролита для получения цинк-никелевых покрытий на основе цинка с варьируемой морфологией, характеризующихся повышенной противокоррозионной стойкостью в нейтральных средах. Последние являются перспективной основой для получения новых электродных материалов, в том числе электрокаталитически активных, на основе микро- и нанопористого никеля путем селективного растворения цинка из электроосажденных цинк-никелевых сплавов. Применение модифицированной модели электрокристаллизации при осаждении бинарного сплава позволяет с большей точностью прогнозировать химический состав и функциональные свойства сплавных покрытий, варьируя содержание глицина и условия соосаждения цинка и никеля.

Методология и методы исследования

Методология работы включала в себя теоретические и экспериментальные методы исследования. При проведении исследований применен комплекс современных физико-химических методов: циклическая и линейная вольтамперометрия, хроноамперометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, математическое моделирование.

Положения, выносимые на защиту:

1. Аномальное соосаждение никеля и цинка из хлоридно-аммонийного электролита на стадии гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы сопровождается снижением атомной доли никеля в гальваническом покрытии во времени и кинетически осложнено протеканием параллельных процессов

адсорбционного накопления компонентов раствора и катодного восстановления водорода.

2. Электрокристаллизация никеля, цинка и цинк-никелевых сплавов на основе цинка при катодном потенциостатическом осаждении из хлоридно-аммонийных водных растворов протекает по механизму непрерывной активации центров трехмерной нуклеации и диффузионно-контролируемого роста новой фазы.

3. Введение глицина в хлоридно-аммонийный водный раствор для электрохимического выделения цинк-никелевых сплавов затрудняет аномальное соосаждение цинка и никеля за счет изменения рН и ионного состава приэлектродного слоя и образования глицинатных комплексов, что способствует снижению константы скорости нуклеации, увеличению содержания никеля и сглаживанию поверхности биметаллического покрытия.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований электрохимическими методами, обработке полученных результатов, поиске и анализе литературы. Постановка целей и задач, математическое моделирование, интерпретация полученных данных и формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем.

Достоверность результатов работы обеспечивается статистической обработкой результатов, воспроизводимостью и сходимостью данных, полученных в работе разными методами с применением современного сертифицированного оборудования, а также согласованием с результатами аналогичных исследований, имеющих в литературе.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на XXX Менделеевской конференции молодых ученых (г. Москва – 2020 г.), XI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Иваново – 2020 г.), II и III Международной научной конференции памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова (г. Москва – 2020, 2024 г.) (г. Москва, – 2020 г.), IX Межвузовской конференции-конкурсе (с

международным участием) научных работ студентов имени чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» (г. Санкт-Петербург – 2020 г.), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов – 2020» (г. Москва – 2020 г.), XIII Плесской международной научной конференции «Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии» (г. Плес – 2022 г.), V Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (г. Энгельс – 2023 г.), V Международной научной конференции и VIII Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (г. Орел – 2023 г.), Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения А.Я. Шаталова и 95-летию со дня рождения И.К. Маршакова «Электрохимия и коррозия металлов и сплавов» (г. Воронеж – 2023 г.), III Всероссийской молодежной конференции «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования» (г. Воронеж – 2023 г.), II и III Международной конференции, посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В. И. Вигдоровича «Актуальные вопросы электрохимии, защиты от коррозии и экологии» (г. Тамбов – 2021, 2023 гг.), Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (г. Москва – 2023 г.), X Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2024» (г. Воронеж – 2024 г.), 11-ом Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», Россия – 2024 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, среди которых 4 статьи в журналах, входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий и индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts, а также 16 тезисов докладов и материалов конференций всероссийского и международного уровня.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 16 таблиц. Список литературы включает 206 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая характеристика гальванических Zn,Ni-сплавов

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1.1.1) в бинарной системе Zn-Ni возможно существование пяти различных фаз: обогащенной никелем α -фазы, β -фазы и обогащенных цинком γ -, δ - и η -фаз [1].

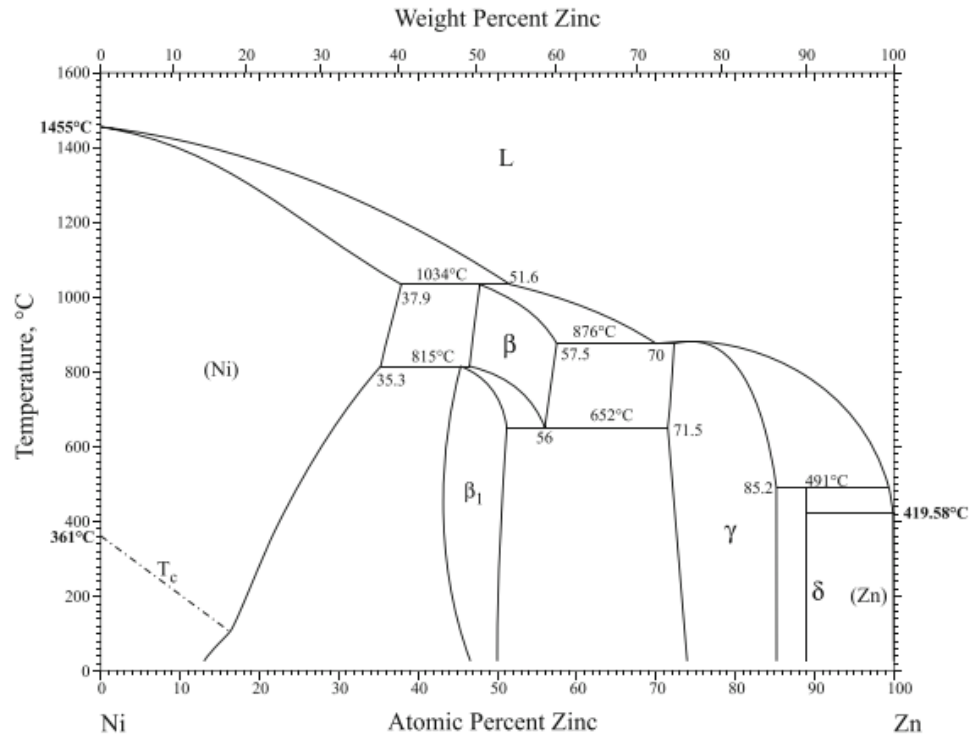


Рисунок 1.1.1. Фазовая диаграмма системы Zn – Ni [2]

Фаза α (<30 ат.% Zn) [3, 4] образуется на первых стадиях электроосаждения [5] и соответствует гранцентрированной кубической структуре Ni, представляет собой твердый раствор цинка в никеле [4, 6]. Фаза β (45,5-52 ат.% Zn) имеет структуру на основе системы AuCu [6]. В пирометаллургии образуется при 1040 °C в результате перитектической реакции [7]. Фаза γ (74,3-85 ат.% Zn) имеет объемно-центрированную кубическую структуру на основе γ -латуни [4, 6], формируется преимущественно электрохимическими методами [1] при высоких перенапряжениях [3]. Фаза δ (~89 ат.% Zn) представляет собой моноклинный интерметаллид Ni_3Zn_{22} [1, 4], который образуется после термообработки при 250 °C [4], а также в цинк-никелевых сплавах, полученных пирометаллургическим путем в результате перитектической реакции при 490 °C [7]. Фаза η (<7 ат % Ni

[4]) согласно [1] имеет гексагональную структуру, аналогичную кристаллической структуре чистого цинка [4, 8]. Из всех вышеперечисленных фаз γ -фаза представляет наибольший интерес, поскольку обладает высокой коррозионной сопротивляемостью [1, 8], износостойкостью [1]. Она может быть описана различными формулами: NiZn_3 , $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$, $\text{Ni}_3\text{Zn}_{10}$, $\text{Ni}_4\text{Zn}_{22}$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ [9]. Из фазовой диаграммы видно, что большая часть γ -фазы обнаруживается при содержании никеля в диапазоне 10-30 масс. %.

Коррозионная стойкость сплавов системы Zn-Ni в основном зависит от химического состава, присутствующих фаз и размера зерна [10]. Увеличение содержания Ni в сплаве обычно приводит к смещению потенциала коррозии в положительную сторону, что, в свою очередь, снижает движущую силу гальванической коррозии. Кроме того, предыдущие исследования показали, что морфология сплавов Zn-Ni улучшается с увеличением содержания никеля в сплаве (рис. 1.1.2), что также способствует повышению коррозионной стойкости [11-13]. Таким образом, коррозионная стойкость Zn,Ni-покрытий сильно коррелирует с содержанием в них Ni [14]. Если цинк-никелевые сплавы являются анодными по отношению к стали, то при определенном содержании Ni вероятность коррозии стальных изделий может быть сведена к минимуму [11]. Оптимальными для максимальной защиты от коррозии являются сплавы, содержащие 10-15 масс.% Ni, при этом сплавы Zn-Ni с содержанием никеля 13 масс.% обеспечивают наивысшую защиту от коррозии [7]. Однако если содержание никеля в сплаве невелико, то Zn,Ni-покрытие нестабильно в засоленных средах, а при более высоком содержании никеля (выше 15 масс.%) покрытие становится настолько электроположительным, что теряет способность к электрохимической защите и защищает подложку только механически [7, 15]. Кроме того, слишком высокое содержание Ni индуцирует внутренние остаточные напряжения, приводящие к растрескиванию осадка (рис. 1.1.2).

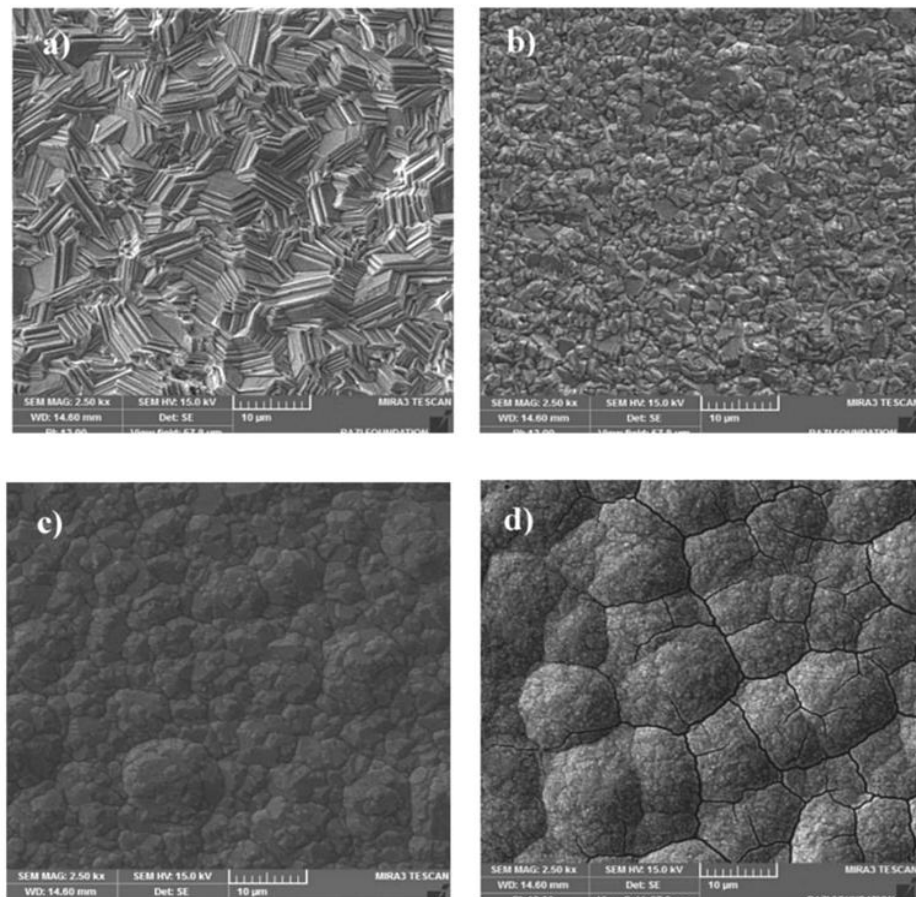


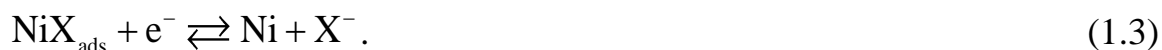
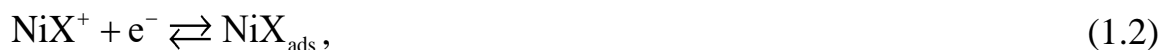
Рисунок 1.1.2. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий состава: (a) Zn-0 масс.% Ni, (b) Zn-11 масс.% Ni, (c) Zn-14 масс.% Ni и (d) Zn-17 масс.% Ni [12]

Наилучшие коррозионные характеристики системы никель-цинк достигаются при его осаждении в виде однофазного сплава, так как в этом случае не возникают локальные коррозионные пары между различными фазами. Механизм защитного действия предполагает образование композитного барьерного слоя, состоящего из богатой никелем металлической фазы и продуктов коррозии цинка [16, 17]. По мере частичного обесцинкования покрытия возникают растягивающие напряжения, и образуются мелкие трещины, которые постепенно заполняются труднорастворимыми продуктами коррозии цинка. В хлоридных растворах это в основном симонколлит $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, оксид цинка ZnO и гидроцинкит $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ [18]. Кроме того, коррозионный процесс зачастую осложняется фазовым превращением $\gamma(Ni_5Zn_{21}) \rightarrow \beta(NiZn) \rightarrow \alpha(Ni)$, обусловленным постепенным изменением химического состава сплава в ходе растворения в соответствии с фазовой диаграммой системы Zn-Ni [19].

Наряду с применением в качестве защитного покрытия, гальванические сплавы системы Zn-Ni являются перспективными исходными системами для синтеза пористых никелевых катализаторов методом селективного растворения цинка. Так, в работе [20] изучен электрохимический метод получения никелевого электрода с высокой площадью поверхности путем формирования сплава γ -NiZn и последующего его селективного растворения в ZnCl_2 -NaCl (60-40 мол. %) при 450 °С до получения сплава α -NiZn. Микропористая структура полученного материала была подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии. В работе [21] методом селективного растворения цинка из Zn,Ni-покрытий, осажденных из щелочного электролита и состоящих в основном из γ -фазы, получены материалы с высокой электрокаталитической активностью. В работе [22] селективным растворением Ni,Zn-покрытия, электролитически осажденного на никеле, получен композитный (Ni-Zn)*/Ni электрод, который оказался более электрохимически активным в реакции восстановления водорода по сравнению с компактным никелевым электродом.

1.2. Кинетика электроосаждения никеля, цинка и цинк-никелевых сплавов

Электрохимическое поведение переходных металлов подгруппы железа, в том числе никеля, в водных растворах имеет ряд характерных особенностей. Катодное восстановление при комнатной температуре отличается достаточно высоким перенапряжением [23, 24], связываемым с гидроксообразованием и участием в процессе разряда основных соединений. Относительно большие токи обмена реакции разряда ионов гидроксония обуславливают значительную адсорбцию на них атомарного водорода [23, 25]. Восстановление никеля сильно зависит от кислотности среды [26], причем уже при pH 4 на поверхности электрода становится возможным образование твердого гидроксида никеля, ингибирующего катодное осаждение [26, 27]. Кроме того, на кинетику процесса электроосаждения никеля, который является многостадийным [28], оказывают влияние состав и концентрация разряжающихся комплексов никеля [23]:



Здесь X обозначает лиганд, например, анион (SO_4^{2-} , Cl^{-} , OH^{-}), а NiX_{ads} - адсорбированный комплекс. В водных растворах осаждение никеля зачастую сопровождается реакцией выделения водорода [29], протекающей с достаточно высокой скоростью.

Доминирующей формой комплексного иона никеля в хлоридно-аммонийных растворах осаждения является $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [30]. Обнаружено отклонение от линейности критериальной зависимости Санда для плотности тока гальваностатического осаждения никеля, которое свидетельствует о наличии стадии предварительной химической реакции, в ходе которой $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ превращается в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, которые затем разряжаются на катоде с последующим формированием осадка металлического никеля.

Согласно данным циклической вольтамперометрии [30] в аммиачно-хлоридном электролите (pH 8.1) катодный максимум тока линейно увеличивается с ростом квадратного корня из скорости сканирования, а потенциал максимума при этом смещается в отрицательную сторону, что указывает на наличие диффузионных ограничений и необратимость стадии переноса заряда процесса восстановления никеля.

При изучении механизмов восстановления никеля с применением метода спектроскопии электрохимического импеданса из кислых сульфатных и хлоридных электролитов, а также электролитов Уоттса в [29, 31-33] установлено, что кинетика осаждения никеля зависит от типа аниона. В свою очередь, хроноамперометрически показано [34], что токи в хлоридном электролите в целом всегда ниже, чем в сульфатном, вероятно, из-за специфической адсорбции хлорид-анионов, блокирующих поверхность электрода. Наряду с Cl^{-} -ионами, атомы водорода также участвуют в конкурентной адсорбции [28, 34], и осаждение никеля с параллельным выделением водорода может происходить только после

десорбции хлорид-ионов с поверхности электрода, реализующейся при достаточно отрицательных потенциалах. Общая схема процесса осаждения никеля из хлоридного электролита может быть записана следующим образом [34]:



Видно, что ион NiCl^+ является частицей, участвующей в стадии переноса заряда при осаждении никеля из хлоридного электролита. Данный ион формируется в объеме раствора за счет комплексообразования, затем диффундирует из объема к поверхности электрода и адсорбируется на ней. Стадия переноса заряда с участием иона NiCl^+ является лимитирующей при достаточно низких перенапряжениях процесса. При сдвиге потенциала в более отрицательную область скорость-определяющей будет уже диффузия электроактивного вещества [34].

Электроосаждение цинка в кислом электролите часто сопровождается восстановлением водорода [35], и согласно комплексной модели Эпельбойна [36], модифицированной затем Ли и Хорне [37], механизм процесса может быть описан следующим образом:





Соотношение вкладов процессов восстановления цинка и выделения водорода зависит от равновесного потенциала цинка и перенапряжения парциальных катодных реакций. Следует отметить, что в кислой среде при рН приповерхностного слоя раствора выше 2 электрохимическим стадиям может предшествовать быстрая химическая реакция образования двухъядерного гидроксокомплекса цинка [38, 39]:



В свою очередь, в хлоридных электролитах восстановлению ионов цинка (II) предшествуют реакции диссоциации неустойчивого комплекса $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ [38, 40]:



При этом разряд ионов цинка в данном случае происходит из гидратированных катионов:



Несмотря на большое количество работ в области электролитического цинкования, данные о механизме и кинетике электровосстановления Zn^{2+} не являются однозначными. При этом для хлоридно-аммонийных электролитов важным является установление взаимосвязи скорости процесса с превращениями в объеме раствора, вызванными комплексообразованием с участием ионов цинка и компонентов раствора. В работе [41] изучена кинетика и механизм

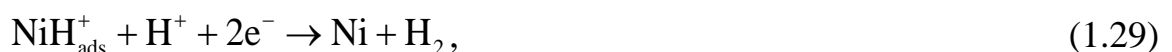
электроосаждения цинка из растворов, моделирующих слабокислый хлоридно-аммонийный электролит. Потенциометрически показано, что при катодной поляризации электрода происходит значительное подщелачивание электролита в приэлектродном слое, а также создаются условия для образования аммиакатных комплексов цинка с числом лигандов (NH_3), равным 1.5. Анализ хроноамперограмм в критериальных для диффузионной кинетики коттрелевых координатах показал, что с течением времени лимитирующая стадия процесса меняется. Обнаружено, что в начальный период процесса коттрелевы кривые спада тока не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о протекании на межфазной границе гетерогенной химической реакции. Такой реакцией может быть адсорбция разряжающихся гидратированных ионов цинка, гидроксидов цинка, достаточно высокая вероятность образования которых следует из величин pH приэлектродного слоя. С увеличением времени процесса коттрелева зависимость $i-t^{-1/2}$ экстраполируется в начало координат, что указывает на установление диффузионного контроля процесса электровосстановления цинка. Данный вывод подтвержден и в работе [42]: электроосаждение цинка на стеклоуглерод из водного хлоридно-аммонийного раствора (pH 4.9) осложнен нестационарным диффузионным массопереносом, поскольку катодный ток максимума, связанный с восстановлением Zn^{2+} до Zn , линейно зависит от квадратного корня из скорости сканирования потенциала.

Для сплава системы Zn-Ni, а также для других сплавов цинка с металлами группы железа (Fe, Co, Mn) характерно так называемое аномальное осаждение, при котором электроотрицательный компонент сплава (Zn) осаждается предпочтительнее электроположительного, что приводит к образованию сплава с высоким содержанием цинка [4, 43, 44].

Эффект аномального осаждения объясняется в рамках модели гидроксидного подавления [44], модели осаждения цинка при недонапряжении (UPD) [43], а также как следствие различия в плотностях тока обмена цинка и никеля [45, 46] и образования промежуточного продукта [5, 33]. Наиболее распространенной является модель гидроксидного подавления, согласно которой

аномальное осаждение Zn,Ni-сплава обусловлено локальным подщелачиванием приэлектродной области в ходе реакции выделения водорода, приводящим к образованию гидроксида цинка, адсорбция которого на поверхности катода блокирует разряд ионов Ni^{2+} [43, 45-47]. При этом в работах [1, 5, 48-50] отмечается, что в начальный период процесса на подложку осаждается тонкий слой никеля, затем цинк внедряется в покрытие, и осаждение какое-то время является нормальным, однако в ходе дальнейшей катодной поляризации становится аномальным.

Конкурентная адсорбционная модель для изучения аномального соосаждения железа и никеля была предложена М. Матлошем [51] путем объединения двухступенчатых механизмов реакции для электрохимического восстановления индивидуальных металлов. Согласно этой модели, ингибирование более благородного никеля в присутствии ионов железа вызвано преимущественной адсорбцией последних. Механизм осаждения цинк-никелевых сплавов, основанный на модели М. Матлоша, включающий стадии адсорбции цинка и никеля, предложен в [52-57]:



Адсорбированные частицы Ni_{ads}^{+} и Zn_{ads}^{+} при этом могут содержать или не содержать гидроксильную группу. Учитывается вероятность протекания вторичных реакций, когда ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} соединяются с водородом с

образованием ZnH^+ и NiH^+ , которые в конечном итоге разряжаются с образованием металлических Zn и Ni соответственно [52-57].

При изучении влияния гидродинамического режима на процесс электроосаждения Zn,Ni-сплава из слабокислого хлоридного электролита установлено [58], что перемешивание не влияет на скорость осаждения никеля, однако ускоряет осаждение цинка, на основании чего сделан вывод, что никель осаждается в кинетическом, а цинк – в диффузионном или диффузионно-кинетическом режиме.

В работе [59] изучены кинетические закономерности электролитического соосаждения цинка и никеля в хлоридных электролитах (рН 5.5-6.0) промышленного и модельного состава. Концентрации ионов цинка и никеля в модельном электролите в 2 раза ниже по сравнению с применяемыми в промышленности. Согласно данным вольтамперометрии катодная поляризация в модельном электролите вследствие уменьшения концентрации ионов цинка и никеля была выше, чем в промышленном. На поляризационных кривых, полученных в модельном и промышленном электролитах, наблюдаются две волны предельного тока i_{lim} . Первый предельный ток почти не зависит от скорости сканирования потенциала V и обусловлен, вероятно, скоростью проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой образующихся в прикатодном слое труднорастворимых соединений цинка и никеля. Второй предельный ток, как в промышленном, так и в модельном электролитах, обусловлен, в основном, диффузией разряжающихся частиц к электроду. При этом потенциал максимума при увеличении скорости сканирования смещается в отрицательную сторону, следовательно, диффузия осложнена адсорбцией реагента [60]. Вероятно, на электроде адсорбируется гидроксид цинка, и разряд электроактивных частиц происходит через адсорбционную пленку. Кроме того, зависимости $i_{lim}-V^{1/2}$ не проходят через начало координат, что согласно [60] свидетельствует о существовании, помимо диффузионных, кинетических затруднений.

Гальваностатическое осаждение Zn,Ni-сплава из кислых хлоридных электролитов [61] характеризуется колебаниями потенциала электрода E во времени t на первых секундах процесса, что свидетельствует о сложности протекающих процессов, включающих электровосстановление гидратированных ионов цинка и водорода, а также адсорбцию гидроксидов цинка. При совместном электровосстановлении ионов цинка и никеля на E,t -кривых появляются два участка с разным наклоном: в первые доли секунды наклон, вероятно, обусловлен преимущественным электроосаждением никеля. С увеличением времени поляризации и смещении потенциала в область отрицательных значений становится возможным совместное осаждение цинка и никеля, чему соответствует второй наклон на хронопотенциограммах. О возможности включения в состав гальванического осадка гидроксидов цинка свидетельствует увеличение рН приэлектродного слоя в течение первых 15 с до 6.4. Потенциостатическое исследование электроосаждения сплава Zn-Ni на стальной электрод [61] показало, что в первые секунды поляризации на поверхности электрода происходит адсорбция реагирующих частиц, связанная с возрастающим участием в электродном процессе гидроксидов цинка при смещении потенциала в область отрицательных значений.

В работе [62] исследована кинетика осаждения сплавов цинк-никель из слабокислых хлоридных электролитов с добавками углеродистых материалов. Показано, что осаждение цинка происходит в диффузионном режиме. Для установления лимитирующей стадии осаждения никеля рассчитана энергия активации процесса, которая составила 7.29 кДж/моль, что свидетельствует о реализации смешанно-кинетического режима.

1.3. Роль органических добавок в кинетике осаждения никеля, цинка и Zn,Ni-сплавов

Методом циклической вольтамперометрии показано [63], что при введении глицина в кислый сульфатный электролит никелирования потенциал катодного восстановления Ni^{2+} облагораживается. Данный эффект может быть связан с

образованием глицинатных комплексов с ионами Ni^{2+} , которые могут активировать электровосстановление ионов Ni^{2+} . Таким образом, глицин действует как ускоритель осаждения никеля, не блокируя активные центры на поверхности электрода. Аналогичный эффект ускорения восстановления ионов никеля в присутствии глицина наблюдался в работе [64]. Тафелев наклон увеличивается в присутствии глицина и с ростом его концентрации в растворе, при этом коэффициент переноса уменьшается, а плотность тока обмена заметно возрастает, что также свидетельствует об ускорении электровосстановления [65].

В работе [66] с увеличением концентрации глицина и pH на вольтамперограммах наблюдалось снижение плотности тока пика и смещение потенциала пика в область более положительных значений. Такой эффект авторы объясняют уменьшением концентрации положительно заряженных комплексов никеля. Следовательно, их разряд является скоростью-определяющей реакцией процесса.

Действие аминокислот на скорость осаждения никеля не является однозначным, так как зависит от концентрации добавки [67]: при небольших концентрациях аминокислоты (HAc, HAla, HGly, HSer) способствуют ускорению процесса за счет реализации мостикового механизма, а при высоких – замедляют его за счет блокирования поверхности или накопления в растворе более прочных комплексов металла. Скорость осаждения никеля зависит от природы лиганда и уменьшается с увеличением константы устойчивости комплексов, существующих в растворе.

При электроосаждении никеля из ацетатно-хлоридного раствора в присутствии органических добавок [68] методом циклической вольтамперометрии обнаружено, что при добавлении кумарина на циклической вольтамперограмме ток пика осаждения уменьшается с ростом концентрации добавки. Это может быть связано с преимущественной адсорбцией кумарина на поверхности катода, сопровождающейся разрывом связей $>\text{C}=\text{C}<$ и образованием связей $\text{C}-\text{Ni}$. Таким образом, хемосорбция кумарина тормозит осаждение никеля [68, 69]. Аналогичный эффект, наблюдаемый в случае добавок 2-бутин-1,4-диола

и сахарина, также можно объяснить адсорбцией органических добавок на поверхности катода. Расчет стандартной энергии адсорбции сахарина приводит к значению -39 кДж/моль, что подтверждает хемосорбционный характер взаимодействия добавки с поверхностью электрода [68, 70].

Введение молочной кислоты в электролит никелирования [71] привело к исчезновению предельного тока на поляризационных кривых, наблюдаемого в растворе без ее добавления. Это свидетельствует об изменении кинетических закономерностей электроосаждения никеля вследствие изменения состава электроактивной частицы или адсорбции молочной кислоты на поверхности катода. Увеличение концентрации молочной кислоты приводило к смещению поляризационных кривых в область менее отрицательных значений потенциалов, что, по мнению авторов, может быть связано с облегчением разряда ионов водорода и затруднением разряда электроактивных частиц, содержащих никель. Перемешивание раствора практически не влияет на расположение и ход поляризационных кривых, что свидетельствует об отсутствии или незначительной роли стадии диффузии в исследуемых катодных процессах. Анализ потенциодинамических поляризационных кривых выделения никеля и водорода показал, что эффективная энергия активации катодных процессов не превышала значение 30 кДж/моль, которое может быть обусловлено замедленным присоединением электрона или образованием поверхностных малорастворимых соединений никеля, например, гидроксидов.

Вольтамперометрия осаждения никеля из хлоридного раствора с добавкой цистеина показала [72], что процесс не контролируется диффузией, а наблюдаемое смещение потенциала осаждения в более отрицательную область и уменьшение плотности тока пика на вольтамперограмме авторы объясняют образованием стабильного цистеинового комплекса с никелем, разряду которого отвечает более высокое перенапряжение. Ингибирующий эффект оказывает и 2-бутин-1,4-диол при электроосаждении никеля из электролита Уоттса [29, 73]. Увеличение концентрации цистеина приводило к росту сопротивления переноса заряда и снижению емкости двойного электрического слоя, что свидетельствует

об увеличении адсорбции цистеина, подтвержденной элементным анализом гальваностатически осажденных пленок, выявившем наличие серы и углерода. Кроме того, методом рентгенофазового анализа показано, что введение цистеина способствует снижению размера зерен и формированию более однородной поверхности никелевого покрытия, что может быть обусловлено адсорбцией комплекса Ni-Cys, который увеличивает сопротивление переносу заряда [72].

Изучение кинетики процесса совместного катодного осаждения никеля с N-метилпирролидоном из сульфатного электролита показало [74], что введение органической добавки и повышение ее содержания в растворе приводит к монотонному росту поляризации электродного процесса. Судя по величинам основных кинетических параметров электродной реакции, лимитирующей стадией процесса является электрохимическая стадия разряда, а тенденция к снижению коэффициента переноса с увеличением объемной концентрации добавки свидетельствуют о росте необратимости процесса.

По данным поляризационных измерений при электроосаждении никеля из кислого сульфатного электролита, содержащего тиомочевину [57], на подложки из нержавеющей стали и никеля, добавление органической добавки до 10 мг/дм³ незначительно влияет на наклон Тафеля и коэффициент переноса. Однако при высокой концентрации тиомочевины (40 мг/дм³) наклон Тафеля, заметно возрастает, а коэффициент переноса – увеличивается, что свидетельствует об усложнении механизма переноса заряда в процессе осаждения в присутствии тиомочевины. Следует отметить, что ее добавление в электролит никелирования приводит к увеличению тока обмена при низких концентрациях тиомочевины и постепенному снижению при увеличении содержания добавки в растворе, что можно объяснить, как адсорбцией тиомочевины, так и реакцией продуктов ее электровосстановления с ионами Ni²⁺.

Добавки трихлорэтиламидов ряда сульфоновых и карбоновых кислот в электролит Уоттса [75] способствуют формированию блестящих покрытий при электрохимическом никелировании; выравнивающее действие может быть связано с адсорбцией молекул добавок на поверхности электрода. Центрами

адсорбции могут выступать, прежде всего, атомы азота, а также атомы кислорода в гидроксильной и карбонильной группах. Блескообразующий эффект трихлорэтиламида, содержащего фенильное кольцо, проявляется в меньшей степени по сравнению с аналогичной добавкой с метильной группой, вероятно, из-за их различной адсорбционной способности.

Сравнительная эффективность функциональных групп в увеличении катодного потенциала при электроосаждении никеля уменьшалась в следующем ряду [76]: азот в сопряженном бициклическом кольце > азот в сопряженном моноциклическом кольце > нитрил > альдегид > амина > нитро > третичный амин > сульфон > сульфониламид > сульфонат > карбоксильная группа > кетон > фенольная или спиртовая гидроксильная группа. Введение основной группы, такой как N в сопряженном кольце, нитрила или аминогруппы, в соединение, содержащее кислотную группу, приводило к росту катодного потенциала.

Органические вещества могут оказывать значительное влияние на выход по току процесса электрохимического никелирования [23, 57, 63, 67, 71, 75]. Увеличение концентрации глицина в сульфатном растворе приводило к снижению выхода по току [63], что может быть связано со снижением концентрации ионов Ni^{2+} в растворе из-за комплексообразования, вызывающего увеличение перенапряжения катодного процесса по причине замедленного разряда комплексных частиц [63, 77].

Важно учитывать, что в ходе электролиза происходит изменение соотношения концентраций ионов никеля и органической кислоты, а также подщелачивание прикатодного пространства, в результате чего pH прикатодного слоя может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля, блокирующие поверхность электрода и препятствующие дальнейшему росту осадка [78], что в итоге может приводить к снижению скорости целевой реакции и выхода никеля по току [67]. Действительно, наиболее высокий выход по току достигается в области pH, в которой буферная емкость раствора была максимальной [66].

В работах [71, 79] показано, что добавление молочной кислоты в электролит никелирования приводит к снижению выхода по току, основными причинами которого, по мнению авторов, является изменение ионного состава раствора и pH прикатодного пространства в присутствии добавки, способствующие увеличению доли тока, идущего на выделение водорода при $\text{pH} < 4$ и образованию малорастворимого гидроксида никеля при $\text{pH} > 4$.

Снижение выхода по току осаждения никеля также может быть обусловлено пространственным экранированием поверхности катода объемной молекулой органической добавки при ее адсорбции, которое приводит к снижению парциальной скорости катодной реакции разряда ионов никеля, но практически не влияет на скорость реакции выделения водорода [75].

Процесс электроосаждения цинка также является чувствительным к наличию органических добавок в растворе. Так, перенапряжение разряда ионов цинка на цинковом электроде при введении в раствор иона тетрабутиламмония значительно повышается, соответственно существенно снижается плотность тока обмена процесса, однако при этом не меняется механизм электродных процессов [38, 80].

В сульфатно-глицинатном электролите потенциостатическое исследование электроосаждения цинка показало, что в катодном процессе электрохимическим стадиям предшествует химическая реакция адсорбции электроактивных частиц, (комплексов ионов цинка с глицином, гидратированных ионов цинка, ионов водорода) [81]. При этом диффузионный контроль катодного процесса, по данным вольтамперо- и хронопотенциометрических измерений [82], сохраняется при добавлении глицина в сульфатный раствор осаждения. Наблюдаемое увеличение парциальной скорости разряда комплексов цинка (II) в глицинсодержащих растворах может быть связано, по мнению авторов, с поверхностным комплексообразованием цинка (II) при участии биполярной формы глицина, адсорбированной на цинковом электроде, которая выполняет функцию “электронных мостиков” при переносе заряда через границу электрод - раствор. Образование глицинатных комплексов подтверждено в [82] методом

радиоспектроскопии ЯМР¹³C, выявившем, что ионы цинка (II) координируют в исследуемом растворе глицинат-ионы не только через аминогруппу, но и карбоксильную группу, образуя хелатные комплексы. В свою очередь, адсорбция глицина на цинковом электроде подтверждается снижением дифференциальной емкости цинкового электрода в растворах глицина с различным значением рН по сравнению с раствором без глицина [82].

По сравнению с кислой средой в щелочной среде образуются более устойчивые комплексы хелатной структуры. Электрохимическое восстановление глицинатных комплексов цинка (II) в системе цинк (II)-глицин-вода происходит при небольшом перенапряжении катодной реакции, что объясняется малой устойчивостью таких соединений [83].

Наличие гидроксильной и карбоксильной группы в молекуле молочной кислоты дает ей возможность образовывать комплексные соединения с металлами и обладать свойствами поверхностно-активного вещества. Все эти перечисленные свойства могут оказывать влияние на процесс электроосаждения металла, в частности, цинка [71]. Об ингибирующем влиянии молочной кислоты на катодные процессы свидетельствует смещение потенциодинамических поляризационных кривых в область более отрицательных потенциалов. Роль молочной кислоты в растворе цинкования сводится к увеличению буферной емкости раствора и к образованию комплексного соединения с цинком.

Увеличение катодной поляризации, обусловленное существенной адсорбцией поверхностно-активной органической добавки на катодной поверхности, приводящей к формированию гладких осадков с мелким размером зерен, обнаружено и при добавлении хитина к кислому сульфатному электролиту [35].

Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) влияет на работу образования зародышей и их критический размер в результате изменения поверхностной энергии на границах раздела зародыш-электролит и зародыш-подложка, сопровождаемого изменением угла смачивания и фактора формы. Влияние ПАВ на начальные стадии электрокристаллизации проявляется в

перераспределении соотношения скоростей образования и роста зародышей новой фазы вследствие блокировки активных центров подложки и ингибирования разряда ионов на поверхности растущих кристаллов [84].

Добавки в электролит цинкования могут оказывать важное влияние на побочный процесс выделения водорода. Так, добавление глицина в электролит цинкования [81] способствовало снижению парциальной плотности тока выделения водорода и возрастанию выхода по току с 79 до 91 %. В работе [85] на примере полиоксиэтиленового эфира глицерина выявлен эффект ингибирования катодного восстановления ионов водорода при осаждении цинка из аммиачного электролита. Кроме того, из-за сильной адсорбции добавки на поверхности электрода замедляется и целевой процесс цинкования, что способствовало образованию более компактного и мелкозернистого электроосажденного цинкового покрытия. Действительно, тафелев наклон увеличивается при увеличении концентрации полиоксиэтиленового эфира глицерина, а плотность тока обмена максимальна в растворе без добавки и постепенно снижается по мере увеличения ее концентрации в аммиачном электролите, что объясняется блокированием активных центров зародышеобразования из-за адсорбции добавки на поверхности катода. Природа лимитирующей стадии не меняется при введении полиоксиэтиленового эфира глицерина в раствор цинкования: процесс восстановления цинка из аммиачного раствора контролируется в основном диффузией, а не электрохимической реакцией.

Особую роль играют органические добавки в растворы осаждения цинк-никелевых сплавов. При этом изменение состава комплексов путем варьирования рН и соотношения концентраций ионов металла и лиганда является надежным методом регулирования процессов электрохимического сплавообразования. Наличие двух электронодонорных центров в непротонированном ионе глицина и способность их находиться в цис-, транс- и гош-положениях, подобно этилендиамину [86] приводит не только к возможности формирования комплексов хелатной структуры, но и многоядерных комплексов, а также к выполнению ионом глицина одновременно функции лиганда и адсорбированного

на электроде вещества [23]. За счет адсорбции добавок на поверхности электрода и блокировки активных центров, доступных для разряда, осаждение сплава Zn–Ni может ингибироваться, и данный эффект зависит от типа и размера органических молекул, а также от специфического взаимодействия между добавками и подложкой. Адсорбированный слой может образовываться непрерывно на поверхности катода, а осаждение происходит только тогда, когда ионы цинка и никеля, попадающие на поверхность катода, могут пройти через этот адсорбированный слой, что задерживает разряд ионов цинка и никеля. Поскольку области поверхности с микровыступами имеют более высокую плотность тока, добавки имеют тенденцию адсорбироваться преимущественно на этих областях. Скорость осаждения цинка и никеля в этих точках можно снизить и в результате получить более ровное и блестящее покрытие [4, 87, 88].

Введение глицина как в сульфатные, так и в хлоридные растворы с pH 3-5, содержащие комплексы Ni(II), приводит к росту необратимости процесса восстановления аквакомплексов никеля [89], а за счет стабилизации pH приэлектродного слоя предотвращает образование гидроксидных соединений цинка.

Хроноамперометрическое исследование электроосаждения сплава цинк-никель в сульфатно-глицинатных электролитах позволило установить, что при смещении потенциалов в область более отрицательных значений увеличивается скорость выделения водорода, происходит повышение pH приэлектродного слоя, создаются условия для образования нейтральных и отрицательно заряженных комплексов, что приводит к кинетическим затруднениям [81]. Исследование элементного состава сформированных покрытий выявило, что в сплаве при электроосаждении из сульфатно-глицинатных электролитов наблюдается увеличение содержания углерода по сравнению с его количеством в подложке. Данный факт позволяет высказать предположение о включении в состав покрытия продуктов распада глицинатных комплексов ионов металлов.

Хроноамперометрическое исследование электроосаждения цинк-никелевого сплава из кислого сульфатно-глицинатного электролита показало [90], что

катодный процесс протекает с диффузионным контролем. При сдвиге потенциала осаждения в отрицательную сторону скорость выделения водорода и, соответственно, рН приэлектродного слоя увеличиваются. Согласно [63, 83, 91, 92], природа образующихся в данной среде комплексов зависит от рН раствора, соотношения содержания ионов металлов и глицина в электролите и может изменяться от положительно заряженных до нейтральных и отрицательно заряженных частиц. В процессе гальванического осаждения принимают участие нейтральные и электроотрицательные комплексы ионов металлов, скорость восстановления которых ниже, чем у положительно заряженных комплексных частиц [91, 92]. В результате возникают дополнительные кинетические затруднения процесса электроосаждения Zn,Ni-сплава.

Восстановление цинка и никеля как из индивидуальных, так и из совместных глицинатных электролитов [58] происходит со значительной поляризацией. Методом вращающегося дискового электрода показано, что процесс соосаждения металлов протекает со смешанным кинетическим контролем. При малых скоростях вращения процесс лимитируется диффузией, тогда как при высоких преобладает кинетический ток.

В работе [93] установлено, что в сульфатном электролите скорости процессов соосаждения никеля и выделения водорода во всем интервале электродных потенциалов практически соизмеримы и значительно уступают скорости осаждения цинка, доминирующей при указанных условиях.

Методом циклической вольтамперометрии в [94] исследована кинетика электрохимического осаждения Zn,Ni-сплава в оксалатно-аммонийных электролитах (рН 5.6-6.8). Показано, что с наименьшими затруднениями происходит разряд ионов цинка, а разряд ионов никеля идет, напротив, с наибольшей поляризацией. В [95] установлено, что рН прикатодного слоя в оксалатно-аммонийных электролитах резко повышался после включения тока вследствие параллельно протекающей реакции выделения водорода. На основании полученных данных авторами предложен механизм восстановления цинка и никеля в оксалатно-аммонийных электролитах. В свою очередь, изучение

данного процесса с использованием температурно-кинетического метода позволило установить, что в присутствии щавелевой кислоты лимитирующей стадией осаждения цинка является диффузия, для никеля подтвержден кинетический контроль, в то время как данные, полученные для процессов осаждения сплавов цинк-никель, свидетельствуют о диффузионно-кинетическом контроле процесса соосаждения металлов. Оксалатные комплексы никеля являются более устойчивыми по сравнению с комплексами цинка, поэтому значительного роста содержания никеля в покрытии с увеличением его концентрации в электролите в присутствии щавелевой кислоты не происходит [96, 97].

Анализ диаграмм Пурбэ показал [98], что добавление цитрата калия в хлоридный электролит осаждения Zn,Ni-сплавов расширяет область pH осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ до более высоких значений и подавляет реакцию выделения водорода. Цитрат обладает большей комплексообразующей способностью с ионами цинка по сравнению с ионами никеля. Формирование комплексов цинка и никеля с цитратом калия способствует получению покрытий с более компактной и однородной морфологией, а также формированию гамма-фазы ($\gamma\text{-NiZn}_3$).

Существенное влияние на кинетику процесса электроосаждения цинк-никелевых сплавов оказывает введение щавелевой кислоты в раствор соосаждения и образование цитратных комплексов с никелем. При увеличении молярного отношения ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ до 4 в растворе возрастает доля цитратного комплекса NiCit^- , что способствует росту катодной поляризации и, следовательно, снижению скорости осаждения, а также препятствует реакции выделения водорода. Вероятной причиной наблюдаемого эффекта является адсорбция цитрат-ионов на поверхности катода, которые блокируют активные центры, доступные для процесса восстановления Ni^{2+} , и одновременно ингибируют [99] процесс выделения водорода [43].

Образование глюконатных комплексов при соосаждении цинка и никеля из слабокислых хлоридных, сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов [100]

смещает равновесные потенциалы металлических электродов в сторону более отрицательных значений, влияет на кинетику электровосстановления, изменяет скорость-определяющую стадию процесса и тип зародышеобразования.

Адсорбции на поверхности катода подвергается и синтетический продукт конденсации салицилового альдегида и гидрохлорида цистеина [101]: при его введении в раствор катодный потенциал осаждения Zn,Ni-сплава смещается в отрицательную сторону. В результате адсорбции на поверхности электрода создается барьер, тормозящий разряд ионов металлов, что приводит к уменьшению размера кристаллитов катодного осадка [102] и формированию более гладкого, компактного и однородного покрытия. Добавление п-аминобензолсульфоновой кислоты в кислый хлоридный электролит осаждения Zn,Ni-сплава [103] также приводило к смещению катодного пика в более отрицательную область на циклической вольтамперограмме, что, по мнению авторов, могло быть связано с адсорбцией на поверхности электрода. Аналогичный эффект те же авторы наблюдали и при введении небольших количеств желатина в хлоридный электролит [103], что, однако, приводило не только к смещению потенциала осаждения в область менее отрицательных значений и снижению плотности тока осаждения, но и к изменению фазового состава покрытия сплава. При низких концентрациях желатина в растворе вероятность образования комплексов ионов никеля и цинка с ним невелика, поэтому его влияние на процесс осаждения реализуется также преимущественно за счет адсорбции на поверхности катода.

Важная роль комплексообразования в процессе совместного электроосаждения никеля и цинка подтверждена в работе [104] на примере модификации аммиакатного электролита введением добавок аминокислот (о-АБК, м-АБК, п-АБК). Так, молекулы м-АБК в слабокислой среде вследствие комплиментарности способны образовывать димеры за счет водородных связей и далее внутрисферные хелатные комплексы с цинком и никелем за счет координационно-ковалентных связей. Образующиеся достаточно крупные комплексы (в отличие от низкомолекулярных хелатов с о-АБК)

обеспечивают наибольшее торможение катионов Zn^{2+} и, как следствие, повышение содержания никеля в сплаве. Минимальное содержание никеля в сплаве Zn-Ni наблюдается при осаждении из раствора без добавок, так как в этом случае отсутствует дополнительное торможение разряда ионов цинка.

Таким образом, увеличение катодной поляризации и замедление процесса катодного соосаждения никеля и цинка в целом, а также варьирование парциальных скоростей восстановления отдельных компонентов (а следовательно, и соотношения их концентраций в сплаве) с помощью органической добавки в водном растворе может быть вызвано двумя основными факторами [105, 106]: (1) образованием комплексных соединений ионов металлов с органической добавкой, отличающихся пониженной скоростью восстановления по сравнению с простыми ионами никеля и цинка; (2) адсорбцией частиц органической добавки на активных центрах поверхности катода, препятствующих зародышеобразованию ионов металлов. Для выявления преимущественного механизма действия добавки важным является оценка вклада того или иного фактора в общий эффект торможения катодного соосаждения металлов. В работе [105] на примере двух различных добавок (2-аминопиридина и 5,5-диметилгидантоина), проявляющих ингибирующее действие в отношении процесса осаждения Zn,Ni-сплава, на основе анализа значений энергии связи молекул с цинком и никелем показано, что для 2-аминопиридина данный параметр значительно меньше по сравнению с 5,5-диметилгидантоином. Это указывает на то, что 2-аминопиридин не может образовывать прочную координационную связь с Zn^{2+} и Ni^{2+} в исследуемом электролите. Дополнительное молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия добавок с поверхностью электрода показало, что только часть молекул 5,5-диметилгидантоина находится вблизи катода, в то время как все молекулы 2-аминопиридина максимально близко расположены к его поверхности, а соответствующая энергия связи 2-аминопиридина оказалась значительно выше, чем 5,5-диметилгидантоина. Таким образом, в отличие от 5,5-диметилгидантоина, высокое перенапряжение соосаждения никеля и цинка в случае 2-аминопиридина

обусловлено его сильной адсорбцией на активных центрах поверхности электрода, а не образованием комплексов с ионами металлов. Анализ данных инверсионной вольтамперометрии покрытий, полученных в присутствии 2-аминопиридина, показывает, что потенциалы их анодного растворения существенно увеличиваются, что также подтверждает сильную адсорбцию 2-аминопиридина и формирование в его присутствии более устойчивых к анодному растворению нанокристаллических фаз Zn,Ni-сплава. Значительное уменьшение размера кристаллов может быть связано с тем, что 2-аминопиридин способствует зарождению зерен Zn,Ni-сплава и препятствует их росту.

Адсорбция 2,2-бипиридина на активных центрах поверхности электрода является причиной кинетических затруднений электроосаждения цинк-никелевых сплавов из сульфатных растворов, содержащих 5,5-диметилгидантоин и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH 9-10) [107].

В [108] методом циклической вольтамперометрии исследовано электроосаждение Zn,Ni-сплава на стальном электроде в борнокислых ваннах, содержащих сорбит, маннит или глицерин. Вольтамперометрически и гальваностатически подтверждена адсорбция сорбита и маннита при электроосаждении, а также дополнительное ингибирование восстановления, вызванное, вероятно, сравнительно большим молекулярным объемом по сравнению с глицерином, которые в итоге ограничивают транспорт ионов цинка и никеля через границу раздела металл/раствор. Определенную роль в снижении скорости соосаждения металлов играет и более высокая вязкость растворов, содержащих сорбит или маннит. Морфологические исследования подтверждают результаты электрохимических измерений: в присутствии сорбита и маннита образуются Zn,Ni-покрытия с намного меньшим размером кристаллитов. Гипотеза, что к уменьшению скорости совместного восстановления металлов может привести образование комплекса катионов Zn^{2+} или Ni^{2+} с анионами этих добавок, не подтвердилась: спектрометрические исследования показали, что образование таких комплексов не происходит [109, 110]. В отличие от маннита и сорбита, существенного влияния глицерина независимо от его концентрации в

растворе на процесс осаждения Zn,Ni-сплава не наблюдалось. Вероятно, глицерин не адсорбируется при электроосаждении и не участвует в комплексообразовании.

1.4. Модели нуклеации при электроосаждении металлов и сплавов

В рамках модели Хиллса [111] рассматриваются два предельных случая процессов гетерогенного трехмерного зародышеобразования – с мгновенной и непрерывной активацией центров нуклеации (далее – мгновенной и непрерывной нуклеации соответственно), выявить которые можно путем анализа начальных восходящих частей хроноамперограмм. Предполагается, что на этом этапе доля тока, идущего на восстановление ионов водорода, незначительна, и большая его часть соответствует восстановлению ионов металла, а диффузионные зоны отдельных островков растущих фаз еще не перекрываются. При этом для мгновенной и непрерывной нуклеации начальные участки i, t -кривых линеаризуются соответственно в координатах $i - t^{1/2}$ и $i - t^{3/2}$.

В модели Шарифкера и Хиллса [112] учтено перекрывание диффузионных зон, возникающих вокруг растущих кристаллитов, и получено выражение для тока роста N одновременно (мгновенно) образовавшихся зародышей:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \theta = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot [1 - \exp(-N\pi kDt)]. \quad (1.34)$$

Здесь zF – заряд, переносимый во время электроосаждения 1 моль ионов металла M^{z+} , c – объемная концентрация ионов металла в растворе электролита, D – коэффициент диффузии ионов металла, z – число электронов, F – постоянная Фарадея, N – плотность числа растущих центров, $k = (8\pi cM/\rho)^{1/2}$, ρ – плотность катодного осадка. Выражение для непрерывно образующихся зародышей в рамках модели Шарифкера и Хиллса принимает следующий вид:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)]. \quad (1.35)$$

Здесь N_{∞} – максимальная плотность активных центров, A – константа скорости активации центров нуклеации (далее – константа скорости нуклеации), $k' = 4/3k$.

Графики транзиевтов тока фазообразования, отвечающие уравнениям (1.34) и (1.35), проходят через максимум с координатами I_m и t_m . Произведение

$$I_m^2 t_m = \delta D (z F c_v)^2 \quad (1.36)$$

включает δ — числовой множитель, принимающий различное значение для мгновенной (0.1629) и непрерывной (0.2598) нуклеации, но не содержит кинетических параметров зародышеобразования, а потому является удобным диагностическим критерием типа активации нуклеационных центров. Транзиенты тока могут быть представлены в безразмерной форме в виде зависимости I^2/I_m^2 от t/t_m , сопоставление которых с соответствующими теоретическими выражениями

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 (t/t_m) \right] \right\}^2, \quad (1.37)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 (t/t_m)^2 \right] \right\}^2. \quad (1.38)$$

позволяет установить мгновенный и непрерывный характер зародышеобразования соответственно.

Дальнейшее развитие модель Шарифкера-Хиллса получила в работе [113]: полусферическая диффузия электроактивных частиц через границы диффузионных зон с течением времени заменяется линейной диффузией к электроду с дробной площадью θ , а транзиевтов тока описывается уравнением Шарифкера-Мостани [113]:

$$I = \left(z F D^{1/2} c / \pi^{1/2} t^{1/2} \right) \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - (1 - e^{-At}) / A \right] \right\} \right). \quad (1.39)$$

Оно включает N_0 — плотность активных центров, A — константу скорости нуклеации и справедливо не только для предельных случаев мгновенной и непрерывной нуклеации, как это предлагалось в модели Шарифкера-Хиллса [112], когда константа скорости зародышеобразования A либо очень велика ($At \gg 1$), либо весьма мала ($At \ll 1$) соответственно, но и для более общего случая промежуточных значений кинетического параметра A [113]. При рассмотрении диффузионно-контролируемой нуклеации на ограниченном количестве активных центров подложки авторам также удалось составить систему трансцендентных

(нелинейных) уравнений, решение которой позволяет независимо друг от друга рассчитать величины A и N_0 по экспериментально определяемым координатам максимума токового транзientа [113, 114].

Паломаром-Пардаве и др. в [115] предложена теоретическая модель, которая способна описывать потенциостатические транзientы ток-время для электрохимического фазообразования, включающего диффузионно-контролируемый рост трехмерных зародышей с одновременной реакцией восстановления, происходящей на их растущей поверхности, например, восстановлением протонов. Показано, что из-за протекания такой параллельной реакции хроноамперограммы искажаются по сравнению с кривыми ток-время для процессов фазообразования в отсутствие реакции выделения водорода, что существенно затрудняет определение кинетических параметров нуклеации и роста новой фазы при электроосаждении. Модель Паломара-Пардаве позволяет по экспериментальным хроноамперограммам определить не только кинетические параметры процесса гетерогенного фазообразования (N_0 и A), но и найти гетерогенную константу скорости побочной реакции восстановления протона. Основное уравнение модели Паломара-Пардаве описывает транзient общего катодного тока (I_{total}) как сумму вкладов реакции выделения водорода (I_{PR}) и нуклеации/роста трехмерного зародыша новой фазы ($I_{\text{3D-dc}}$):

$$I_{\text{общ}}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right), \quad (1.40)$$

где $P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}$.

В работе [116] при теоретическом описании процесса гетерогенного 3D-зародышеобразования и диффузионно-контролируемого роста новой фазы наряду со вкладом побочной реакции выделения водорода дополнительно учтен вклад в общую плотность тока транзientа $i_{\text{Ad}}(t) = K_1 \exp(-K_2 t)$, обусловленного нестационарными процессами адсорбции компонентов раствора, и соответствующая регистрируемая на опыте хроноамперограмма описывается выражением:

$$I_{обш}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) + K_1 \exp(-K_2 t) \quad (1.41)$$

Использование уравнения (1.41) обеспечило наиболее точное описание процесса осаждения меди на монокристаллическом и поликристаллическом золотом электроде в сульфатном растворе.

Описанные выше модели справедливы для теоретического описания электрохимического осаждения индивидуальных металлов. Модель для описания кинетики зародышеобразования и диффузионно-контролируемого роста биметаллических фаз разработана в [117]. В рамках этой модели плотность тока при электроосаждении бинарного сплава с учетом перекрытия диффузионных зон будет определяться следующим выражением:

$$i = - \frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right). \quad (1.42)$$

Уравнение (1.42) аналогично выражению Шарифкера-Мостани (1.39), однако включает не коэффициент диффузии и концентрацию индивидуального металла, а комплексные характеристики D_w , D_a и C^* , представляющие собой коэффициент электропереноса, кажущийся коэффициент диффузии и объемную концентрацию псевдоиона соответственно.

О.В. Гришенковой и др. в работе [119] изучены начальные стадии электрохимического образования бинарного сплава на индифферентном электроде в потенциостатических условиях. Подход, описывающий полный диффузионный поток двух видов осаждающихся ионов в объеме электролита к поверхности полусферических зародышей сплава, был использован для вывода уравнения плотности тока роста. Рассмотрены случаи мгновенного и непрерывного зародышеобразования. Модель Шарифкера-Хиллса была применена для учета перекрытия диффузионных зон зародышей. Получены уравнения для расчета кажущегося коэффициента диффузии осаждающихся ионов, плотности зародышей на поверхности электрода, а также стационарной скорости зародышеобразования.

1.4.1. Кинетика нуклеации при катодном осаждении никеля

Для исследования процессов зародышеобразования в основном используют методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

В хлоридном [120], сульфатном [121], аммиачно-хлоридных электролитах никелирования [122, 123] без добавок и содержащих органические соединения регистрируется пересечение анодной и катодной ветвей на циклической вольтамперограмме. Такая «петля» на циклограмме свидетельствует о переходе от беззародышевого механизма осаждения при потенциале положительнее потенциала пересечения, к образованию новой фазы через стадию зародышеобразования при потенциале отрицательнее потенциала пересечения [122, 124].

Метод хроноамперометрии является наиболее информативным для определения кинетических закономерностей электроосаждения на этапе зародышеобразования и роста новой фазы катодного осадка. Кривые потенциостатических транзиентов тока, зачастую характеризуются наличием трех участков. На начальном участке i, t -кривой наблюдается спад тока, обусловленный зарядением двойного электрического слоя и нестационарными адсорбционно-десорбционными процессами с участием компонентов раствора осаждения [67, 112]. Ю.Д. Гамбургом в [125] предложена гипотеза о том, что начальный участок зависимости тока от времени после включения потенциала (исключая самый ранний участок, где имеет место зарядение двойного слоя и другие процессы) почти всегда соответствует случаю смешанной кинетики. Точка максимума в обычных условиях также достигается при смешанной кинетике, и лишь впоследствии ток начинает спадать в соответствии с законом Коттрелла. На основании этой гипотезы автором предложен метод расчета, учитывающий не только диффузию, но и кинетику электрохимического процесса. Следует отметить, что с ростом катодного потенциала начальный участок становится менее выраженным. Далее на кривой формируется максимум катодного тока с последующим спадом, обусловленным исчерпанием активных центров подложки,

перекрыванием зон экранирования и/или коалесценцией растущих кристаллов [114]. На данном участке ток стремится к предельному значению, отвечающему одномерному диффузионному (коттрелевскому) массопереносу ионов к катоду [112]. При переходе к более отрицательным потенциалам максимум тока на потенциостатических i, t -кривых становится более четким, высота его (i_m) растет, а соответствующее ему время t_m , напротив, уменьшается.

Введение органических добавок в раствор электрохимического никелирования может оказывать существенное влияние на кинетику нуклеации.

Так, в работе [123] отмечается, что при введении тиацетамида даже при такой низкой концентрации, как 0,1 ммоль/л, на циклической вольтамперограмме не наблюдалось ни петли нуклеации, ни катодного пика: вероятно, кристаллиты никеля формировались путем прямого разряда ионов никеля на поверхности электрода. Нетипичной при введении этой добавки является и хроноамперограмма, на которой ток возрастал до максимального значения, а затем оставался в устойчивом предельном состоянии, что не характерно для процессов, осложненных диффузией с трехмерным ростом зародышей.

Однако в большинстве исследуемых систем для потенциостатического электроосаждения никеля характерно формирование хроноамперограмм, типичных для диффузионно-контролируемого роста трехмерных зародышей новой фазы металла, причем как в электролитах без добавок: хлоридном [67, 126], сульфатном [63], аммиачно-хлоридном [123], так и содержащем различные органические добавки [120-123, 127].

В работе [128] отмечается, что процессы зародышеобразования и роста никеля в хлоридно-аммонийных средах зависят от pH раствора и потенциала осаждения из-за формирования аммиачных комплексов никеля (II). При исследовании кинетики зародышеобразования никеля в растворах различной кислотности методом хроноамперометрии наблюдался только спад тока в растворе с pH 3, в то время как при pH 7.5 и pH 10 хроноамперограммы имели типичную форму кривых с максимумом, соответствующую трехмерному росту зародышей никеля с диффузионно-лимитируемым процессом нуклеации.

Исчезновение нуклеационного пика восстановления никеля в кислом растворе при pH 3 объясняется увеличением вклада реакции выделения водорода, скорость которого в такой среде значительно превышает скорость образования металлического Ni.

Для определения механизма зародышеобразования при электроосаждении никеля используют различные нуклеационные модели.

В работе [63] механизм нуклеации никеля в глицинатном растворе на стеклоуглеродной подложке устанавливают по модели Хиллса, перестраивая восходящие участки i, t -зависимостей в координатах, критериальных для мгновенного и непрерывного зародышеобразования. Оказалось, что экспериментальные хроноамперограммы линейризуются в координатах $i - t^{1/2}$, что отвечает мгновенной активации потенциальных центров 3D-зародышеобразования и диффузионному контролю роста новой фазы никеля.

Более общая модель Шарифкера-Хиллса использована при обработке экспериментальных хроноамперограмм процесса электрокристаллизации никеля из электролита Уоттса с добавкой 4-хлор-*n*-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтилбензол-сульфонамида на никелевой подложке [121]: перестроение i, t -кривых в безразмерных координатах и сопоставление с теоретическими уравнениями (1.37) и (1.38) позволило сделать вывод о мгновенном характере нуклеации и диффузионно-контролируемом росте новой фазы никеля.

Использование нескольких моделей позволяет верифицировать выводы о кинетике нуклеации никеля на разных временных этапах его электроосаждения. Так, в рамках модели Хиллса осаждение никеля из хлоридного электролита на рутений на ранних стадиях процесса соответствовало мгновенной нуклеации [126], на что указывает линейность графика $i - t^{1/2}$. Однако сопоставление экспериментальных i, t -кривых, перестроенных в безразмерных координатах $(i/i_m)^2 - t/t_m$, с теоретическими хроноамперограммами, полученными в рамках более общей модели Шарифкера-Хиллса, показало, что при временах $t > t_m$ режим активации центров нуклеации меняется с непрерывного на мгновенный. Авторы считают, что такая смена режима может быть связана с замедлением скорости

диффузии ионов Ni^{2+} , возможно, за счет комплексообразования с хлорид-ионами. На примере осаждения никеля из хлоридно-аммонийных электролитов показано, что механизм зародышеобразования может меняться и при варьировании кислотности раствора [128]: при pH 7.5 в соответствии с моделью Шарифкера-Хиллса процесс нуклеации является мгновенным, тогда как при pH 10 уже непрерывным. Смену механизма нуклеации в зависимости от pH раствора авторы объясняют изменением состава комплексных ионов никеля.

Модель Шарифкера-Хиллса использована в ряде работ [122, 123, 127] для установления механизма нуклеации никеля при его катодном осаждении из растворов, содержащих различные органические добавки. Найдено, что в хлоридно-аммонийных растворах без добавок и в присутствии додецилсульфата натрия, полиэтиленгликоля [127], амидных производных [123] 3D-зародышеобразование происходило по механизму непрерывной нуклеации. Аналогичный результат получен в [129] для электрокристаллизации никеля из сульфатного электролита. В сульфатном электролите с добавкой гетероциклических изотиурониевых солей при осаждении никеля на никелевую или стальную подложку механизм нуклеации является уже мгновенным [122]. В случае же введения в хлоридно-аммонийный раствор мочевины [123] или тимомочевины [127] сделать однозначный вывод о кинетике нуклеации не удалось даже в рамках модели Шарифкера-Хиллса, поскольку экспериментальные кривые не коррелировали с теоретическими кривыми. Это можно объяснить тем, что они были получены для предельных случаев мгновенной и непрерывной активации центров зародышеобразования, т.е. для случаев очень больших либо весьма малых значений константы скорости нуклеации A , которая, вообще говоря, может принимать промежуточные значения.

Следует отметить, что при временах $t > t_{\max}$ часто наблюдается расхождение экспериментальных и теоретических кривых, которое может быть вызвано протеканием побочной реакции выделения водорода на поверхности электрода [123, 130]. Для учета вклада такой побочной реакции выделения водорода в работе [130] при установлении кинетики нуклеации никеля, осажденного из

хлоридно-аммонийного раствора, использована модель Паломара-Пардаве, что позволило не только выявить режим мгновенного зародышеобразования, но и определить диффузионно-кинетические параметры как целевого процесса катодного осаждения никеля, так и побочной реакции выделения водорода.

В работе [67] при определении механизма нуклеации никеля в хлоридных электролитах, содержащих различные аминокислоты (HGly, HAla, HSer и H₂Succ), также полученные с помощью модели Паломара-Пардаве парциальные токовые транзисты электроосаждения металла сравнивали с модельными кривыми Шарифкера-Хиллса, перестроенными в нормированных координатах $(i/i_m)^2 - t/t_m$. В результате все хроноамперограммы после корректировки на ток выделения водорода хорошо описывались уравнением, соответствующим механизму мгновенной нуклеации.

1.4.2. Кинетика нуклеации при электроосаждении цинка

В работе [131] в рамках модели Шарифкера-Хиллса для процесса нуклеации цинка, осажденного из ацетатного электролита определено, что при достаточно отрицательных потенциалах хроноамперограммы соответствуют мгновенному режиму зародышеобразования, тогда как при более положительных потенциалах процесс зародышеобразования является непрерывным. Аналогичный вывод сделан по результатам сопоставления экспериментальных зависимостей с теоретическими хроноамперограммами модели Шарифкера-Мостани.

В работе [85] методом хроноамперометрии определен механизм зародышеобразования цинка из аммиачного электролита с добавкой полиоксиэтиленового эфира глицерина и без ее добавления. В соответствии с моделью Шарифкера-Хиллса все i, t -кривые согласовывались с моделью диффузионно-контролируемой мгновенной трехмерной нуклеации при $t > t_m$. Однако при $t < t_m$ наблюдались отклонения как в отсутствие, так и в присутствии эфира. Такое поведение указывает на то, что механизм нуклеации Zn не зависит от наличия в растворе добавки, при этом существует процесс вторичной нуклеации. Этот механизм нуклеации согласуется с механизмом

электроосаждения цинка из раствора серной кислоты с салициловым альдегидом и уксусной кислотой в качестве синергетической добавки [132]. В свою очередь, добавление бромида цетилтриметиламмония в нейтральный аммиачный раствор цинкования меняет механизм нуклеации цинка с мгновенного на непрерывный [133]. Кроме того, введение добавки приводит к снижению коэффициента диффузии и количества зародышей.

Диффузионный контроль электроосаждения цинка из хлоридного раствора подтвержден и в работе [134], где в рамках модели Шарифкера-Хиллса показано, что увеличение концентрации $ZnCl_2$ приводит к изменению механизма нуклеации с непрерывного на мгновенный. Плотность числа образующихся зародышей с увеличением концентрации хлорида цинка уменьшается, а их критический радиус, напротив, увеличивается.

Применение модели Хиллса в работе [42] к изучению кинетики осаждения цинка из водных хлоридно-аммонийных растворов не позволило определить тип зародышеобразования, в отличие от модели Шарифкера-Хиллса, согласно которой транзиенты тока соответствуют теоретической кривой для непрерывного зародышеобразования. Расчет параметров нуклеации показал, что с увеличением катодного потенциала константа скорости нуклеации (A) и плотность числа активных центров (N_0) увеличиваются.

В работе [135] исследованы зародышеобразование и рост новой фазы при электроосаждении цинка из кислого сульфатного раствора на электрохимически и механически полированных стальных электродах с применением метода импедансной спектроскопии. В соответствии с моделью Шарифкера-Хиллса были рассчитаны безразмерные токовые транзиенты $(i/i_m)^2$ от t/t_m , которые для раствора с рН 2 на электрохимически полированной поверхности независимо от температуры согласовывались с теоретической кривой для мгновенного режима нуклеации, а при рН 4 и 50°C уже не соответствовали предельным случаям ни мгновенной, ни непрерывной нуклеации. На механически полированной поверхности при рН 2 зародышеобразование также происходило мгновенно, а увеличение рН до 4 привело к смене мгновенного режима нуклеации на

непрерывный. Причину такого поведения авторы объясняют снижением числа активных центров зародышеобразования из-за блокирующего действия адсорбированного гидроксида цинка, вероятность образования которого возрастает при увеличении pH.

1.4.3. Кинетика нуклеации при катодном соосаждении никеля и цинка

Хроноамперограммы осаждения Zn,Ni-сплавов, согласно литературным данным [43, 100, 101, 107, 136], демонстрируют типичную для трехмерного зародышеобразования и диффузионно-контролируемого роста новой фазы форму кривой с максимумом. Для определения механизма нуклеации при катодном осаждении цинк-никелевых сплавов наиболее используемой является модель Шарифкера-Хиллса [112]. Например, в щелочном электролите, содержащем 5,5'-диметилгидантоин и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в качестве комплексообразователей [136] 3D-зародышеобразование сплава Zn-Ni является непрерывным, а рост фазы контролируется диффузией. В работе [101] изучалось влияние органической добавки, полученной путем конденсации салицилового альдегида и гидрохлорида цистеина, на механизм нуклеации Zn,Ni-сплава в сульфатном электролите. Экспериментальные хроноамперограммы, перестроенные в безразмерных координатах Шарифкера-Хиллса, соответствуют механизму мгновенного 3D-зародышеобразования как без добавки, так и с его добавлением. Данный вывод подтверждается и линеаризацией начальных участков хроноамперограмм в координатах $i-t^{1/2}$, т.е. в рамках более простой модели Хиллса.

Согласно данным хроноамперометрии осаждения Zn,Ni-сплава в щелочных растворах (pH 9-10) как без 2,2-бипиридина, так и с его добавлением, дополнительно содержащих добавки 5,5-диметилгидантоина и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [107], ток осаждения в течение определенного времени (индукционного периода [137]) был близок нулю при относительно положительных приложенных потенциалах. С применением модели Хиллса установлено, что линеаризация токовых транзиентов в координатах $i-t^{1/2}$, соответствующая мгновенному режиму

нуклеации, наблюдается для раствора, не содержащего 2,2-бипиридин, а в координатах $i-t^{3/2}$ – для раствора с добавкой 2,2-бипиридина, в котором реализуется уже непрерывный режим зародышеобразования, контролируемый диффузией. Смену нуклеационного режима авторы объясняют увеличением перенапряжения процесса зародышеобразования в растворах с 2,2-бипиридином. Следует отметить, что при смещении потенциала осаждения в отрицательную область, а также при добавлении 2,2-бипиридина в раствор осаждения индукционный период сокращался.

Роль молярного соотношения $R = [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$, pH и температуры раствора в кинетике совместного электроосаждения цинка и никеля из хлоридно-цитратного раствора проанализирована в работе [43]. Экспериментальные хроноамперограммы, перестроенные как в рамках модели Хиллса, так и Шарифкера-Хиллса, хорошо согласуются с теоретической кривой мгновенного зародышеобразования при низких молярных отношениях ($R \leq 1$) независимо от температуры. При этом наблюдается отклонение экспериментальной кривой от теоретической, скорее всего, из-за вклада реакции выделения водорода. В электролитах с высоким содержанием никеля ($R > 2$) вклад побочной реакции выделения водорода возрастает, и реализуется уже непрерывный режим зародышеобразования, а плотность активных центров нуклеации снижается. Изменение pH в интервале от 1,5 до 4 не оказывает влияния на режим зародышеобразования Zn,Ni-сплава, однако, отклонение от теоретических моделей становится более выраженным при переходе к более кислой среде.

Вклад реакции выделения водорода, сопровождающей процесс электроосаждения Zn,Ni-сплава, является заметным в слабокислых хлоридных, сульфатных и хлоридно-сульфатных электролитах, в том числе при введении глюконата натрия [100]. В рамках модели Шарифкера-Хиллса установлено, что в таких растворах процесс нуклеации является мгновенным с последующим трехмерным диффузионно-ограниченным ростом новой фазы сплава.

Заключение к Главе 1

Электроосаждение никеля из водных растворов электролитов, содержащих простые соли, происходит в диффузионном режиме, в растворах с органическими добавками – в кинетическом режиме. Введение органических добавок в электролиты цинкования в большинстве случаев не меняет кинетику осаждения цинка, которая является диффузионной. Кинетика восстановления сплава цинк-никель соответствует смешанному диффузионно-кинетическому режиму осаждения и практически не меняется в присутствии органических добавок. Однако посредством комплексообразования или адсорбции на поверхности катода органические добавки могут оказывать существенное влияние на скорость как осаждения индивидуальных металлов, так и соосаждения цинка и никеля, а также на диффузионно-кинетические параметры процесса, механизм нуклеации, морфологию поверхности.

Рост новой фазы никеля, цинка и цинк-никелевых сплавов при электроосаждении из водных растворов различного состава в большинстве случаев контролируется объемной диффузией. Кинетика трехмерного зародышеобразования, в свою очередь, зависит от условий осаждения, включая рН раствора, соотношение концентраций ионов цинка и никеля, природу органической добавки, а также катодный потенциал осаждения.

Для определения кинетики нуклеации цинка и никеля преимущественно используется модель Шарифкера-Хиллса, при этом лишь в некоторых работах учитывается вклад реакции выделения водорода, а аномальный характер соосаждения цинка и никеля вообще не принимается во внимание, что может привести к ошибочному определению как механизма нуклеации, так и соответствующих кинетических параметров процесса. Кроме того, практически не принимаются во внимание двойнослойные и адсорбционные эффекты, характерные для многокомпонентных электролитов осаждения, содержащих органические соединения.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Электроосаждение цинка, никеля и цинк-никелевых сплавов проводили из хлоридно-аммонийных водных растворов ($\text{pH} = 3.5 \pm 1.3$), состав соответствующих электролитов указан в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1. Состав исследуемых растворов

Обозначение	С (ZnCl_2), М	С (NiCl_2), М	С (NH_4Cl), М	С (Gly), М
K1	0.15	0.15	3	–
K2	0.15	0.15	3	0.30
P1	0.04	–	2	–
P2	–	0.08	2	–
P3	0.04	0.08	2	–
P4	0.04	0.08	2	0.08
P5	0.04	0.08	2	0.30

Состав исследуемых электролитов, включая концентрацию глицина (Gly), подбирали, основываясь на предыдущих исследованиях в области как химического [138], так и электрохимического никелирования [64, 66, 67, 91, 139-142], а также опираясь на исследования [128, 143] и промышленные составы электролитов [144], в том числе, для получения никель-фосфорных сплавов [145-148].

Далее растворы, содержащие ионы только цинка или никеля, обозначаются в тексте как «индивидуальные растворы» соответствующих металлов, а растворы, содержащие ионы обоих металлов, – как «растворы соосаждения» цинка и никеля. Растворы готовили на дважды дистиллированной воде с электропроводностью 0.8-1.6 мкСм/см (получена в бидистилляторе UD 2016) с использованием следующих реактивов: хлорид цинка (ч.д.а.), хлорид никеля б-водный (х.ч.), хлорид аммония (х.ч.), глицин (х.ч.). При необходимости корректировку растворов до рабочего значения pH проводили путем добавления 0.1 М соляной кислоты.

Коррозионные испытания Zn,Ni-покрытий проводили в 3.5 масс.% растворе хлорида натрия (pH 7.4), приготовленном из хлорида натрия квалификации х.ч.

Для проведения катодного осаждения и электрохимических измерений в работе использовали трехэлектродную ячейку без разделения катодного и анодного пространств (рис. 2.1.1), без перемешивания, в условиях естественной аэрации. Платиновый вспомогательный электрод располагался напротив рабочего электрода на расстоянии 2 см и на одинаковой с ним высоте. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, заполненный раствором 3.5 М КСl, приготовленного из хлорида калия (х.ч.). Потенциал хлоридсеребряного электрода перед проведением электрохимических испытаний периодически контролировали с помощью хингидронного электрода. Электродные потенциалы в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода (СВЭ).

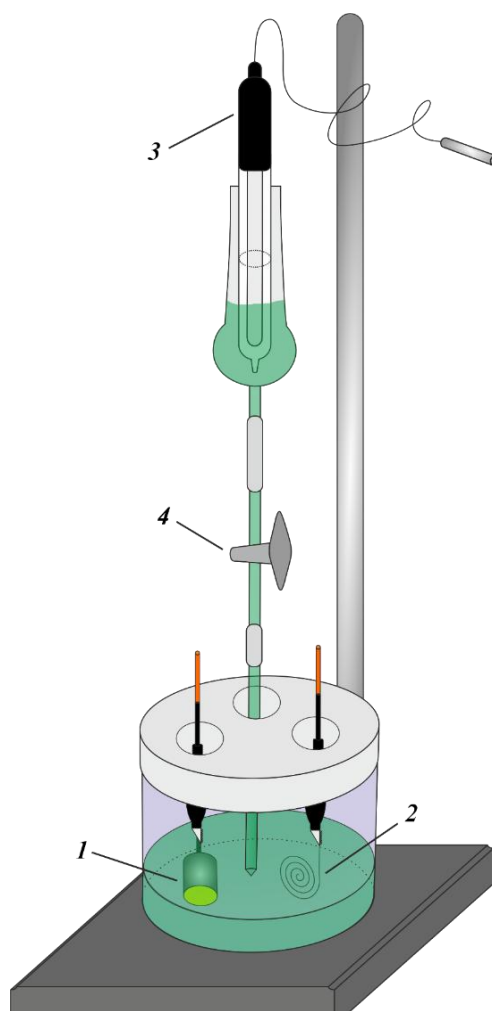


Рисунок 2.1.1. Схематичное изображение трехэлектродной ячейки, используемой в работе: 1 – рабочий электрод, 2 – вспомогательный электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – электролитический ключ

В качестве рабочего электрода при определении морфологии покрытия и токовой эффективности (выхода по току) осаждение проводили на медную (M1) пластину (рис. 2.1.2а). В нестационарных электрохимических исследованиях использовали Au-электрод, армированный в полимеризованную эпоксидную смолу (рис. 2.1.2б). Коррозионные испытания проводили с использованием цинкового электрода, армированного в полимеризованную эпоксидную смолу (рис. 2.1.2б). Потенциометрическое измерение pH приэлектродного слоя проводили с использованием медного электрода из медной сетки (рис. 2.1.2в). Плотность тока рассчитывали на единицу видимой (геометрической) поверхности электродов: $S_{\text{геом}}(\text{Au}) = 0.14 \text{ см}^2$; $S_{\text{геом}}(\text{Cu}) = 0.5 \text{ см}^2$ или 1.0 см^2 ; $S_{\text{геом}}(\text{Zn}) = 0.17 \text{ см}^2$.

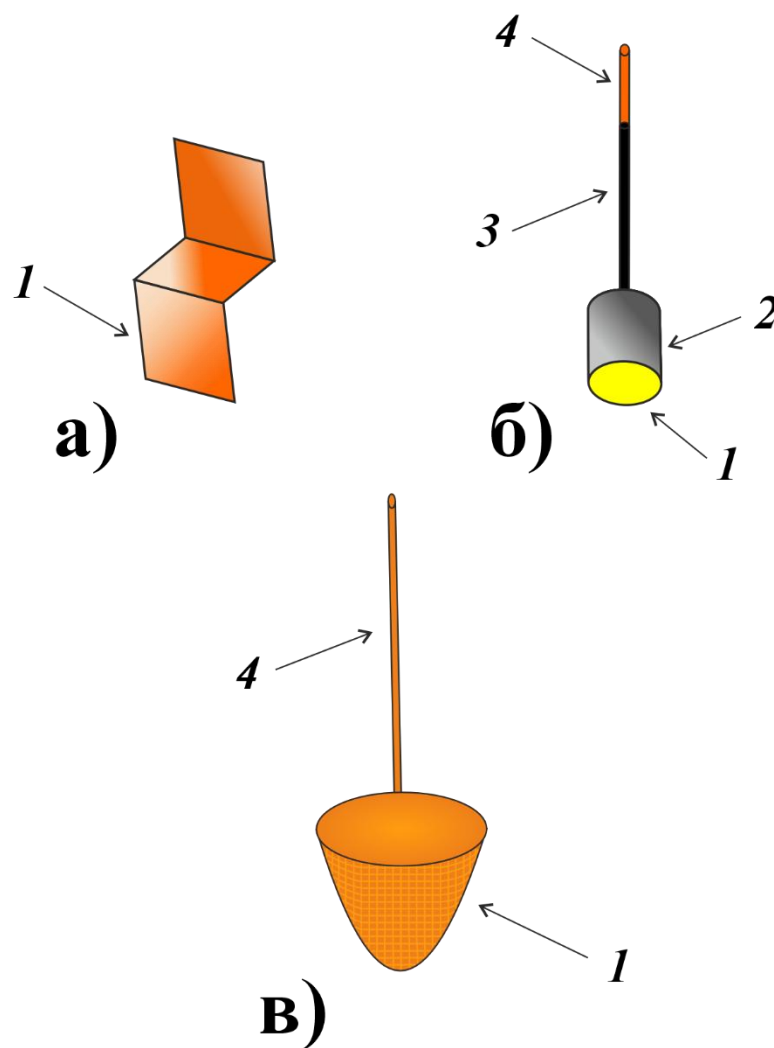


Рисунок 2.1.2. Рабочие электроды: а – медная пластина, б – золотой или цинковый электрод для электрохимических измерений, в – полусферический медный электрод. 1 – рабочая поверхность, 2 – эпоксидная смола, 3 – термоусадочная трубка, 4 – медная проволока

Предварительная подготовка рабочих электродов включала несколько этапов и зависела от проводимых исследований. Перед нестационарными электрохимическими измерениями поверхность Au-электрода полировали на вакуумной резине с использованием водной суспензии оксида алюминия с зернистостью F-400 до матового состояния поверхности и исчезновения мелких царапин. Затем промывали электрод дистиллированной водой и последовательно полировали на бархатной ленте с водной суспензией оксида алюминия уменьшающейся зернистости F-600, F-800 и F-1200, что позволяло получать зеркальную поверхность. Далее электрод промывали дистиллированной водой и подвергали ультразвуковой обработке на минимальной мощности в течение 1 мин в изопропиловом спирте и дистиллированной воде, после чего электрод промывали дистиллированной водой и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Для обезжиривания поверхности рабочих электродов использовали изопропиловый спирт квалификации х.ч.

Медную пластину последовательно механически зачищали на наждачной бумаге уменьшающейся зернистости P-800, P-2000, P-2500 до блестящего состояния, промывали дистиллированной водой, обезжиривали изопропиловым спиртом, снова промывали дистиллированной водой и высушивали естественным путем на воздухе. Нерабочую часть поверхности медных пластин покрывали электроизоляционным лаком.

Для оценки рН приэлектродного слоя использовали рабочий электрод полусферической формы, изготовленный из медной сетки, который перед электроосаждением обезжиривали этиловым спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали в токе аргона.

Используемый для проведения коррозионных испытаний цинковый электрод зачищали наждачной бумагой, полировали на замше водной суспензией MgO, промывали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом, снова промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой.

2.2. Электрохимические методы исследования

Электрохимические измерения проводили с использованием компьютеризированного потенциостата-гальваностата IPC-Pro L. Циклические вольтамперограммы регистрировали на Au-электроде в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования потенциала $V = dE/dt = 10$ мВ/с от бестокового потенциала до $E_k = -1200$ мВ, а затем обратно до $E_a = 600$ мВ. Катодные поляризационные кривые регистрировали на Au-электроде методом линейной вольтамперометрии, сканируя потенциал от бестокового значения до E_k при разных скоростях сканирования V от 2 до 50 мВ/с. Потенциостатическое осаждение на Au-электрод проводили при различных потенциалах E_{dep} в интервале от -860 до -1000 мВ. После регистрации хроноамперограмм осажденное покрытие полностью анодно растворяли, тем самым состав раствора поддерживался постоянным.

Потенциостатическое осаждение на медную пластину проводили при потенциалах $E_{dep} = -860, -880, -900, -1000$ мВ, пропуская заряд, необходимый для осаждения покрытия толщиной ~ 5 мкм (при определении морфологии поверхности покрытия), либо поляризуя рабочий электрод в течение определенного времени от 10 до 1000 с (при определении химического состава покрытия в зависимости от продолжительности осаждения). После электроосаждения образец, извлеченный из раствора электролита, промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, высушивали фильтровальной бумагой, сушили в токе аргона и помещали в инертную атмосферу (аргон) для предотвращения окисления.

Выход по току определяли гравиметрическим методом. Определив массу осажденного покрытия и его химический состав, по закону Фарадея рассчитывали парциальные заряды осаждения q_{Zn} и q_{Ni} , суммируя которые, находили значение пропущенного при осаждении металлов количества электричества. Разделив его на зарегистрированный кулонометром общий заряд $q_{общ}$, пропущенный через систему, находили выход по току BT :

$$BT = \frac{q_{Zn} + q_{Ni}}{q_{общ.}} \cdot 100\% . \quad (2.1)$$

Потенциометрическое измерение рН приэлектродного слоя в ходе потенциостатического электроосаждения проводили непосредственно в трехэлектродной ячейке с использованием стеклянного электрода (ЭС-10603) и иономера ИПЛ-111. Шарик стеклянного электрода размещали во внутреннем пространстве полусферического электрода, изготовленного из медной сетки. Дополнительно при наиболее положительном ($E_{dep} = -860$ мВ) и наиболее отрицательном ($E_{dep} = -1000$ мВ) потенциалах осаждения проводили качественную оценку значения рН приэлектродного слоя, добавляя в исследуемый раствор индикатор бромтимоловый синий.

Для оценки коррозионной стойкости электроосажденных цинк-никелевых покрытий, нанесенных на цинковый электрод, использовали методы коррозионного потенциала $E_{корр}$ и поляризационных кривых. Транзиенты $E_{корр}$ в 3.5 масс. % водном растворе NaCl регистрировали в течение не менее двух часов, до установления стационарного значения. После этого в потенциодинамическом режиме регистрировали поляризационные кривые при скорости сканирования 5 мВ/с в пределах от $E_1 = E_{корр} - 200$ мВ до $E_2 = E_{корр} + 200$ мВ. Перестраивая полученные зависимости в полулогарифмических координатах, определяли потенциал и скорость коррозии.

2.3. Физические методы исследования

Для определения морфологии электроосажденных Zn,Ni-покрытий использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав покрытий определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Прибор – растровый электронный микроскоп JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250¹. Фазовый состав цинк-никелевых покрытий определяли методом рентгеновской дифракции. Прибор – ARL X'TRA Thermo Scientific¹.

¹ Центр коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета

2.4. Математические методы обработки результатов эксперимента

Регрессионный анализ экспериментальных хроноамперограмм проводили в программе TableCurve 2D методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта.

Ионный состав рабочих растворов рассчитывали, учитывая, что процессы образования комплексных ионов являются ступенчатыми, а каждая ступень образования комплексного иона описывается уравнением реакции образования и ступенчатой константой устойчивости β_i , где i соответствует числу лигандов в образовавшемся комплексном ионе. Общая константа устойчивости, характеризующая комплексные соединения с максимально известным координационным числом, равна произведению ступенчатых констант устойчивости [149]. Для построения диаграмм распределения комплексных ионов в исследуемых растворах осаждения использовали программу Hyperquad simulation and speciation (HySS), позволяющую по значениям десятичных логарифмов общих констант устойчивости предполагаемых ионных форм в растворе, рассчитать их молярные концентрации в выбранном диапазоне pH. С помощью полученных данных в программе Excel рассчитывали доли α_i этих компонентов в растворе:

$$\alpha_i = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^n c_i}, \quad (2.2)$$

где c_i – концентрация i -го компонента в растворе (моль/л), n – число ионных компонентов в растворе. При построении диаграмм распределения учитывали данные об изменении pH приэлектродного слоя, полученные потенциометрическим методом.

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили в программе Excel по методике малых выборок, включающую [150, 151] вычисление среднего арифметического значения, определение стандартного отклонения и вычисление границ доверительного интервала (погрешности результата измерения) при уровне надежности $\alpha = 0.95$.

ГЛАВА 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТОДНОГО СОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО- АММОНИЙНОГО РАСТВОРА В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА

Выявление интервала катодных потенциалов совместного осаждения цинка и никеля их хлоридно-аммонийного раствора, в том числе в присутствии глицина, а также установление общих кинетических закономерностей процесса в потенциодинамических условиях поляризации проведены в рамках предварительного этапа исследований на примере катодного осаждения биметаллических Zn,Ni-систем из хлоридно-аммонийных растворов К1 и К2 (табл. 2.1), характеризующихся относительно высоким содержанием ионов никеля и цинка [152]. Это позволило выявить общую роль глицина в кинетике электроосаждения, его влияние на химический и фазовый состав пленочных Zn,Ni-сплавов, морфологию их поверхности, а также выход по току целевого процесса.

Анализ катодных ветвей циклических вольтамперограмм позволяет сделать вывод, что добавление глицина в электролит приводит к облагораживанию потенциалов катодного осаждения (рис. 3.1).

В свою очередь, анодные максимумы A_1 – A_3 , соответствующие инверсионному растворению покрытий, полученных при катодном сканировании в растворах без добавки и с добавкой глицина, также несколько смещены друг относительно друга, что свидетельствует о возможном различии в химическом и/или фазовом составе продуктов осаждения. При этом согласно литературным данным [153-156] анодные пики A_1 и A_2 относятся к селективному растворению цинка из цинк-никелевых фаз различного состава (α -, γ -, η -фазы), в то время как пик A_3 – к растворению никеля из обесцинкованного покрытия.

С ростом скорости сканирования потенциала высота максимума i_{\max} на катодной ветви циклограммы увеличивается, причем i_{\max}, V -зависимость линеаризуется в координатах Рендлса-Шевчика (рис. 3.2а).

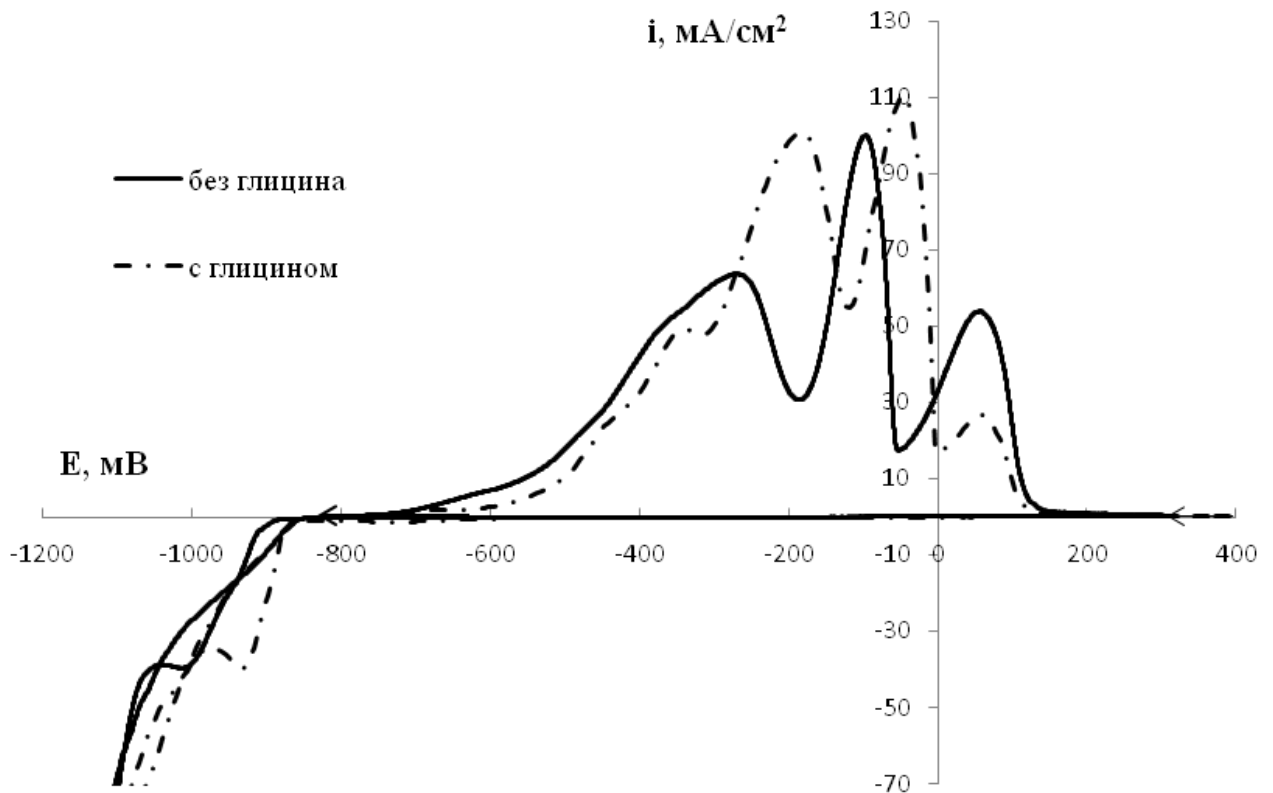


Рисунок 3.1. Циклические вольтамперограммы, полученные в хлоридно-аммонийных электролитах К1 (без глицина) К2 (с добавкой глицина). Подложка – Au, скорость развертки потенциала 10 мВ/с, сканирование потенциала от бестокового значения $E \approx 400$ мВ (СВЭ) в катодную область, затем в анодную

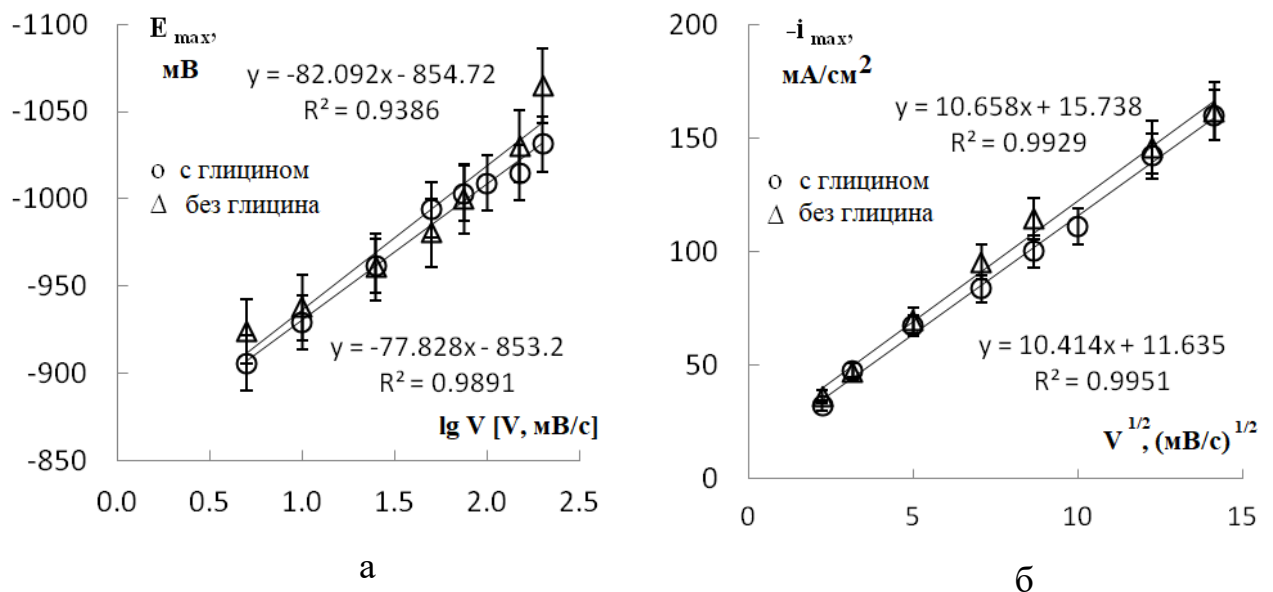


Рисунок 3.2. (а) – Зависимость потенциала максимума от десятичного логарифма скорости развертки потенциала; (б) – Зависимость плотности тока максимума катодного осаждения от квадратного корня из скорости сканирования потенциала для растворов К1 (без глицина) К2 (с добавкой глицина)

Увеличение V приводит к сдвигу потенциала максимума в положительную сторону (рис. 3.2б). Согласно теории линейной вольтамперометрии [25, 134, 157], это свидетельствует о том, что процесс осложнен объемно-диффузионным транспортом разряжающихся ионов к поверхности электрода, а кинетическая стадия переноса заряда является необратимой. Таким образом, электроосаждение протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

Данный вывод справедлив для обоих типов растворов независимо от наличия глицина, т.е. добавка глицина не влияет на механизм процесса электроосаждения цинк-никелевых сплавов из хлоридно-аммонийного электролита. В то же время отрезки, отсекаемые прямыми в координатах Рендлса-Шевчика (рис. 3.2а) на оси ординат, имеют различную величину для разных растворов (~ 16 мА/см² для случая без добавки глицина и ~ 11 мА/см² для случая с добавкой глицина). Поскольку данные отрезки, вероятно, характеризуют скорость побочных процессов, протекающих на катоде параллельно с электроосаждением (прежде всего, это выделение водорода), то справедливо отметить, что добавка глицина снижает их вклад в общую скорость приблизительно в полтора раза.

По данным РСМА независимо от потенциала осаждения E_{dep} и наличия глицина в растворе электролита осаждения сплавные Zn,Ni-покрытия построены на основе цинка (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Химический состав цинк-никелевых покрытий и выход по току процесса их электроосаждения из хлоридно-аммонийных растворов: не содержащего глицин К1 (числитель) и содержащего добавку глицина К2 (знаменатель)

E_{dep} , мВ	Атомная доля никеля, %	Выход по току, %
-860	9.2 ± 0.5	<u>89</u>
	14.1 ± 0.5	94
-900	9.2 ± 0.5	<u>86</u>
	12.7 ± 0.5	94
-1000	11.0 ± 0.5	<u>86</u>
	15.3 ± 0.5	92

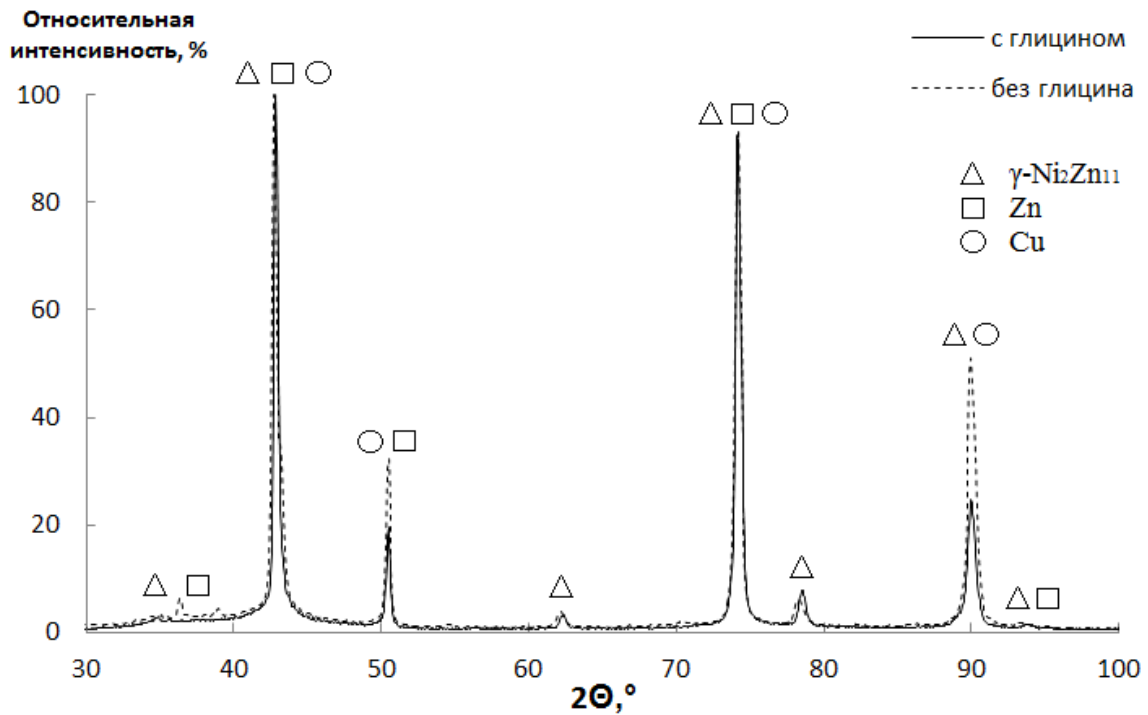


Рисунок 3.3. Рентгеновские дифрактограммы Zn,Ni-покрытий, полученных электроосаждением на медную подложку из аммиачно-хлоридных растворов без глицина K1 (пунктир) и с глицином K2 (сплошная линия) при потенциале осаждения $E_{\text{dep}} = -880$ мВ

Добавка глицина увеличивает содержание никеля в сплаве в среднем приблизительно на 4 ат. %. При этом, однако, не изменяется фазовый состав покрытий (рис. 3.3), которые являются гетерогенными, поскольку состоят из металлического цинка и γ -фазы системы Zn-Ni, включающей преимущественно интерметаллид $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$.

Анализ данных растровой электронной микроскопии (рис. 3.4) показывает, что покрытия, синтезированные из глицинсодержащего раствора электролита, являются более гладкими за счет снижения общей шероховатости и уменьшения размеров зародышей растущей фазы. Кроме того, они характеризуются отсутствием крупных трещин на поверхности, характерных для покрытий, полученных из раствора без добавки глицина. Учитывая, что более равномерные и мелкозернистые покрытия получаются при относительно более низкой скорости осаждения сплава [158], можно прийти к выводу, что наблюдаемый эффект обусловлен, скорее всего, снижением плотности тока катодного осаждения при добавлении глицина.

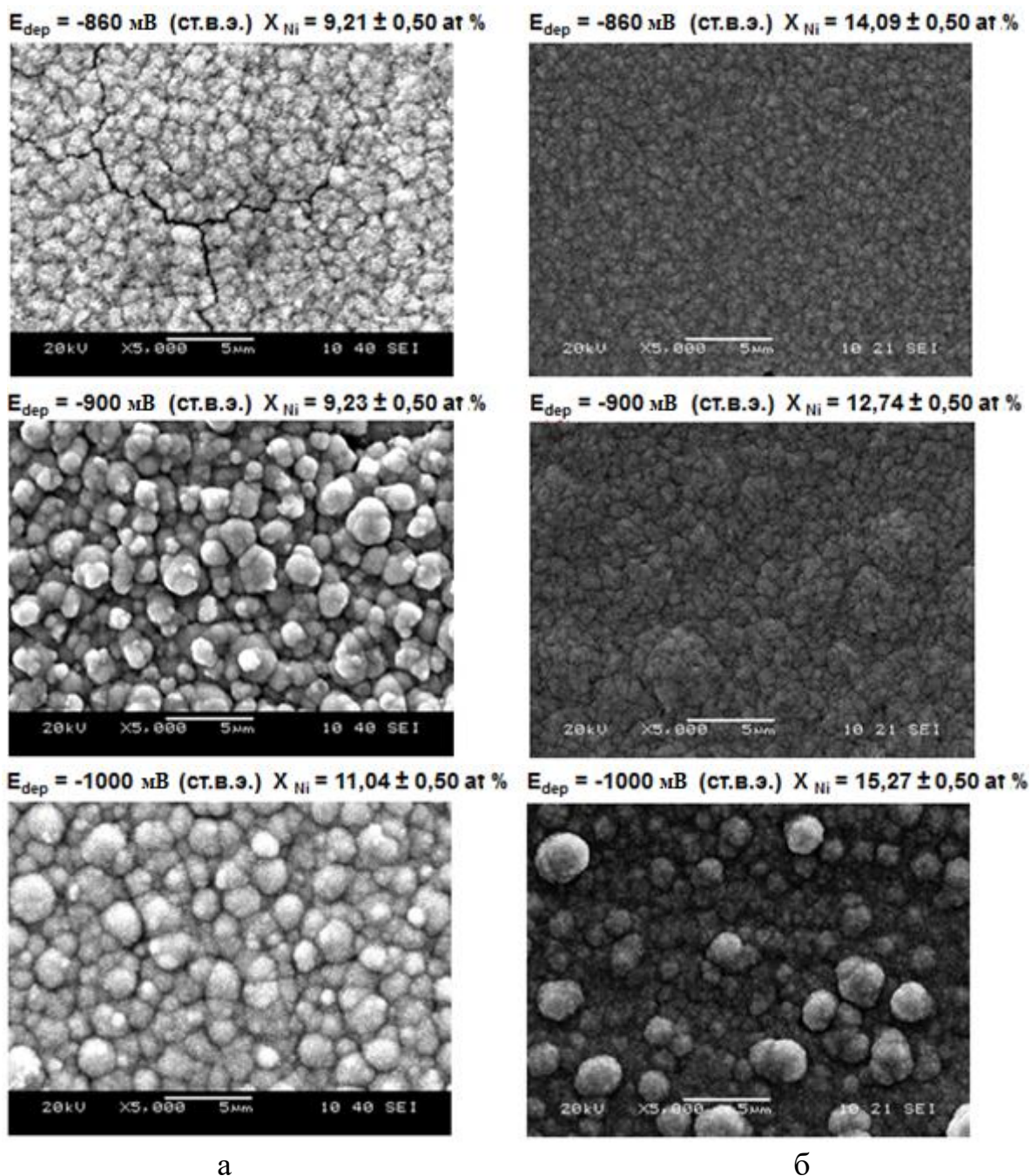


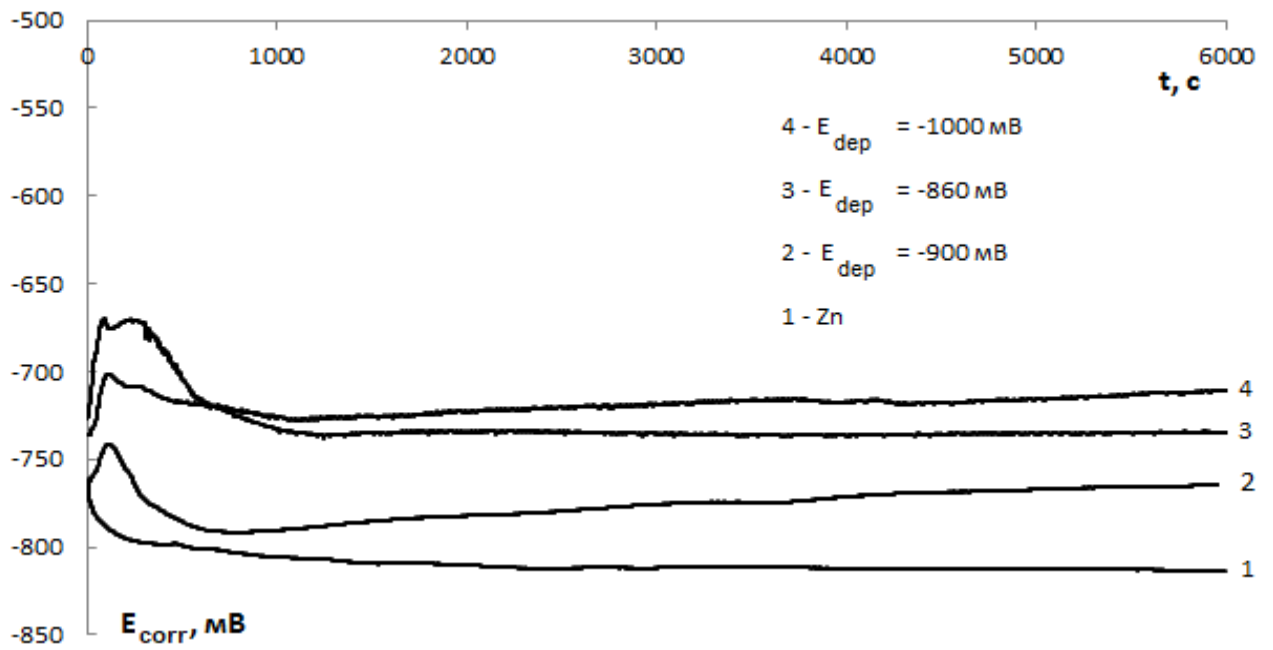
Рисунок 3.4. РЭМ-фотографии поверхностей и составы Zn,Ni-сплавов, полученных электроосаждением из хлоридно-аммонийного электролита без добавки К1 (а) и с добавкой глицина К2 (б) при разных потенциалах осаждения

Следует отметить не только улучшение морфологии поверхности покрытия в случае использования добавки $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, но и отсутствие неровностей, возникающих при выделении газообразного водорода в процессе электроосаждения. Это можно объяснить упомянутым выше уменьшением вклада побочных реакций в общую скорость катодного процесса при введении добавки глицина в раствор электролита. Это подтверждает и расчет выхода по току

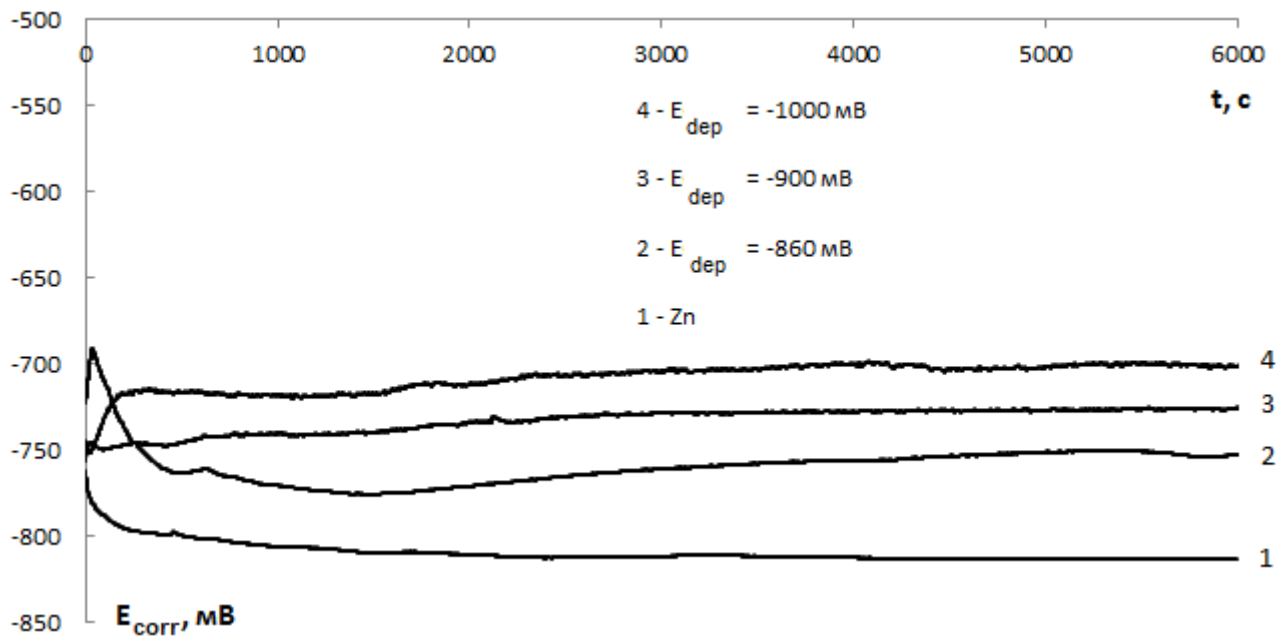
целевого процесса, который почти не зависит от потенциала осаждения E_{dep} , однако увеличивается приблизительно на 6 % при добавлении глицина (табл. 3.1).

Изменение химического состава и морфологического состояния Zn,Ni-покрытий, полученных в присутствии глицина в хлоридно-аммонийном растворе, отражаются в повышении их противокоррозионной эффективности. Действительно, коррозионный потенциал цинк-никелевых покрытий в 3.5% водном растворе NaCl смещен в более положительную область по сравнению с чистым цинком, выбранным для сравнения (рис. 3.5), т.е. происходит облагораживание потенциала свободной коррозии. При этом самым положительным значением коррозионного потенциала, независимо от наличия добавки глицина в электролите осаждения, характеризуются покрытия, синтезированные при потенциале осаждения -1000 мВ, что связано, вероятно, с большим содержанием электроположительного компонента (никеля) в таких покрытиях (табл. 3.1). Во всех случаях E_{corr} цинк-никелевых покрытий в хлоридной коррозионной среде смещается в положительную область и затем стабилизируется. Такое изменение коррозионного потенциала, согласно литературным данным [158, 159], может свидетельствовать о частичном обесцинковании поверхности покрытий в ходе коррозионного процесса, что приводит к некоторому обогащению поверхностного слоя более электроположительным компонентом сплава – никелем.

Рассмотрим поляризационные кривые в тафелевых координатах, снятые на исследуемых Zn,Ni-покрытиях и на цинке в 3.5 % растворе NaCl (рис. 3.6). Видно, что для покрытий, полученных из глицинсодержащего электролита, характерно смещение коррозионного потенциала в катодную сторону при сдвиге потенциала осаждения в отрицательную область, в то время как для покрытий, синтезированных из электролита без добавки глицина, подобной закономерности не наблюдается.

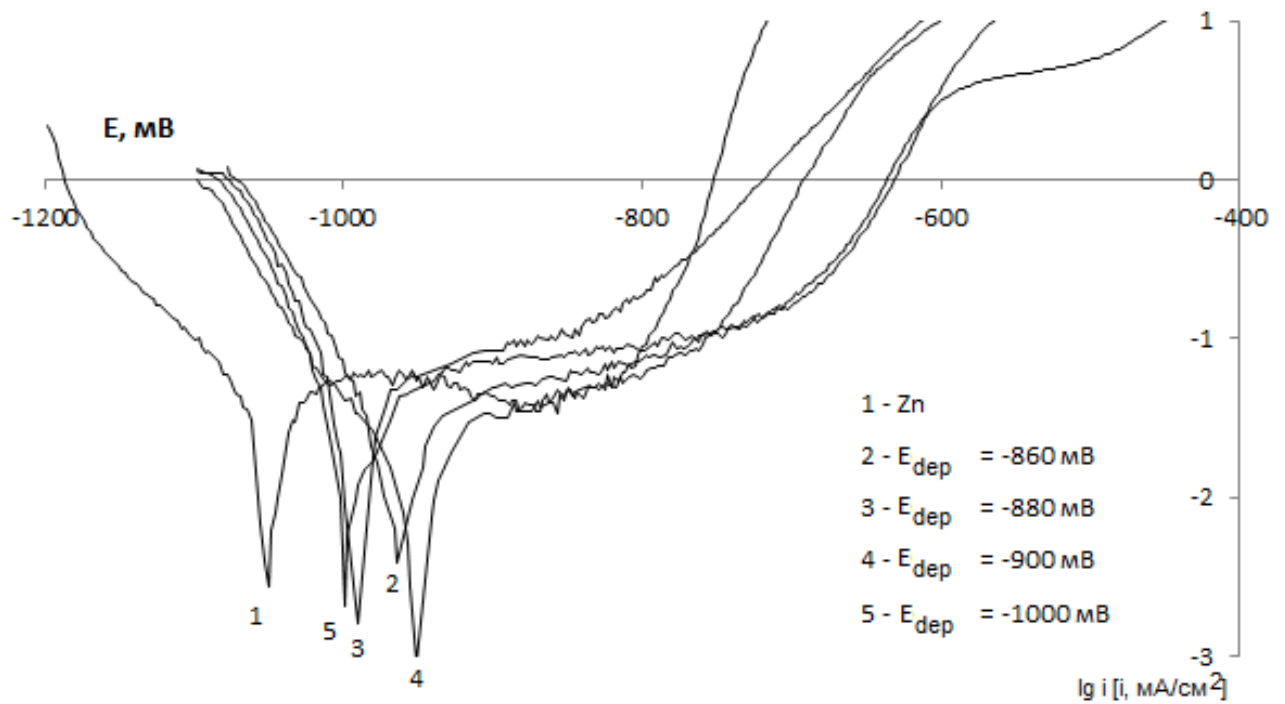


(a)

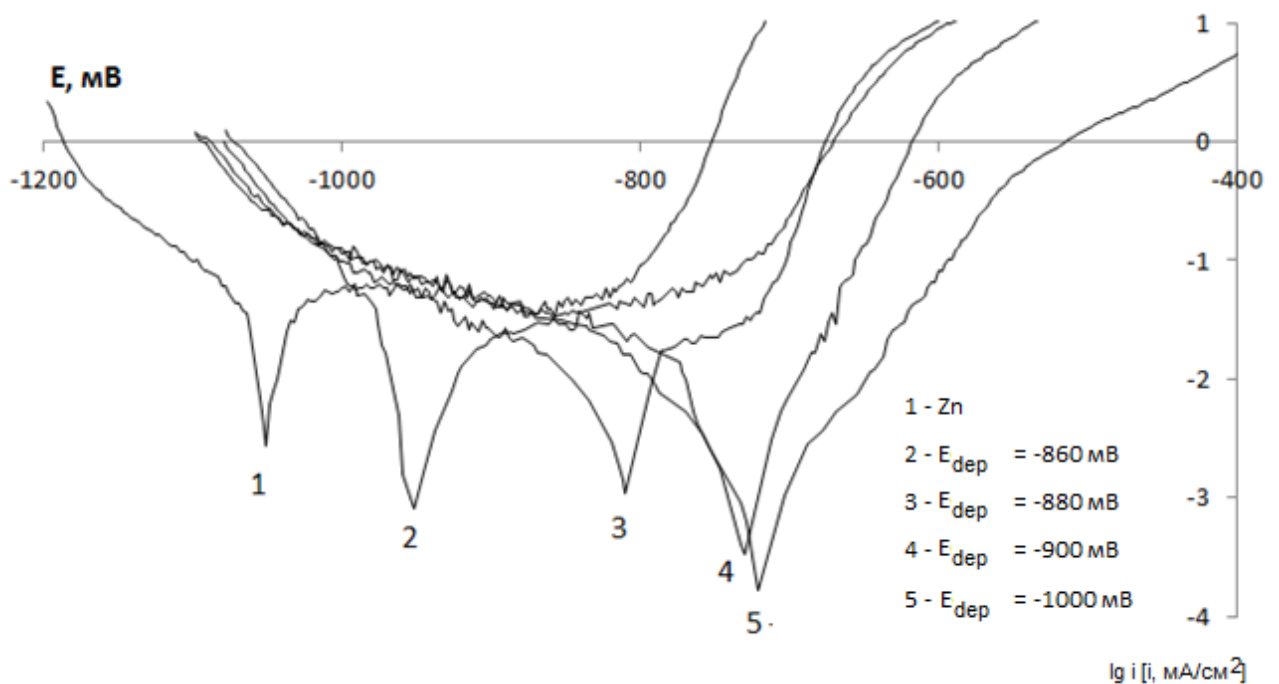


(б)

Рисунок 3.5. Транзиенты коррозионного потенциала, снятые при погружении Zn,Ni-покрытия (потенциалы осаждения приведены на рисунке) и чистого цинка в 3.5 % водный раствор NaCl. Электролит осаждения не содержал (а) и содержал (б) добавку глицина



(a)



(б)

Рисунок 3.6. Поляризационные кривые в Тафелевых координатах, полученные в 3.5% NaCl на цинке и цинк-никелевых покрытиях, осажденных при разных потенциалах из хлоридно-аммонийного электролита К1, не содержащего добавки глицина (а), и К2, содержащего добавку глицина (б)

По данным, представленным на рис. 3.6, методом экстраполяции рассчитывали коррозионные потенциалы E_{corr} и плотности токов коррозии i_{corr} для

всех исследуемых Zn,Ni-покрытий и для цинка с целью оценки их противокоррозионной эффективности (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Потенциалы и токи коррозии Zn / Zn,Ni сплавных покрытий в растворе 3.5 масс. % NaCl. Символ «g» в столбце «потенциал осаждения» означает, что покрытие получено осаждением из глицинсодержащего электролита K2

Потенциал осаждения, мВ	Состав покрытия		E_{corr} , мВ	i_{corr} , мкА/см ²
	X_{Zn} , %	X_{Ni} , %		
–	99.99	–	-1052	13.57
-860	90.79	9.21	-961	3.98
-860 (g)	85.91	14.09	-950	2.51
-880	90.80	9.20	-996	6.31
-880 (g)	86.94	13.06	-806	1.58
-900	90.77	9.23	-949	2.11
-900 (g)	87.26	12.74	-738	0.92
-1000	88.96	11.04	-998	6.60
-1000 (g)	84.73	15.27	-714	0.50

Следует отметить, что во всех случаях Zn,Ni-покрытия характеризуются существенно меньшими значениями токов коррозии по сравнению с цинком, что согласуется с данными [7, 52, 160-167]. При этом покрытия, осажденные из глицинсодержащего электролита, также характеризуются более низкими токами коррозии по сравнению с аналогичными покрытиями, полученными из электролита, не содержащего глицин, при тех же потенциалах осаждения. Как и облагораживание коррозионного потенциала, данные эффекты могут быть связаны как с улучшением морфологии поверхности покрытий, так и с увеличением содержания никеля в сплавах в связи с добавкой глицина.

Для Zn,Ni-покрытий, синтезированных из глицинсодержащего аммиачно-хлоридного электролита, наблюдается следующая тенденция: смещение потенциала осаждения в катодную область приводит к снижению плотности тока коррозии (с 3.98 до 0.50 мкА/см²) и облагораживанию коррозионного потенциала (с -950 до -714 мВ). Наиболее вероятной причиной такой закономерности является увеличение содержания никеля в покрытии, подтвержденное экспериментально (табл. 3.2). Однако не исключено, что наблюдаемые изменения

коррозионных характеристик цинк-никелевого сплава связаны также с изменением его количественного фазового состава. Возможно, разблагораживание потенциала осаждения вкупе с введением глицина в раствор осаждения способствуют увеличению доли наиболее коррозионно стойкой γ -фазы в синтезируемом покрытии, что в свою очередь существенно повышает его устойчивость к коррозионному разрушению.

Анализ циклических вольтамперограмм, полученных на Au-электроре в более разбавленных хлоридно-аммонийных растворах P3, P4 и P5 (рис. 3.7) показывает, что область потенциалов совместного осаждения цинка и никеля не меняется по сравнению с растворами K1 и K2 (рис. 3.1).

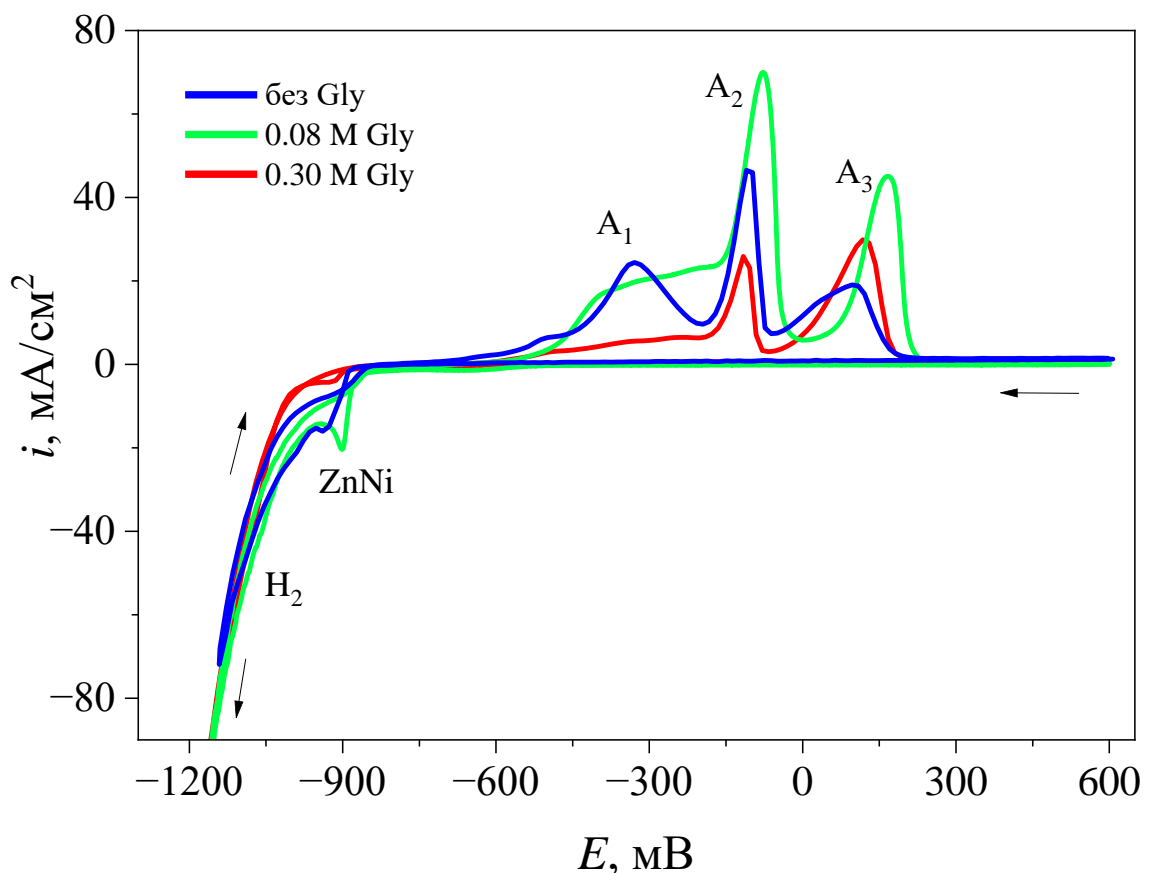


Рисунок 3.7. Циклические вольтамперограммы, полученные на золоте в разбавленных хлоридно-аммонийных растворах $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$ (P5). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с, сканирование потенциала от бестокового значения $E(0) \approx 400$ мВ в катодную область, затем в анодную

При этом влияние глицина на параметры катодного максимума становится более выраженным. Потенциал пика в присутствии глицина даже в относительно невысокой концентрации 0.08 М смещается в положительном направлении [168, 169]. Введение глицина в более высокой концентрации 0.30 М приводит к незначительному облагораживанию катодного потенциала и заметному снижению высоты катодного пика, что свидетельствует о торможении процесса в присутствии добавки [170-173]. Аналогично изменяется и высота инверсионных анодных максимумов, площадь под которыми пропорциональна количеству осаждаемых металлов, а потому можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен снижением скорости электроосаждения в растворе с добавлением глицина. При этом положение анодных пиков, соответствующих растворению различных цинк-никелевых фаз, практически не зависит от наличия глицина в растворе, следовательно, можно предположить, что их состав практически не меняется [175-176].

Согласно данным катодной вольтамперометрии совместное электроосаждение металлов из хлоридно-аммонийного раствора становится возможным при потенциалах отрицательнее -850 мВ, когда на поляризационной кривой формируется четкий максимум (рис. 3.8а). При этом осаждение Ni из индивидуального электролита начинается при намного менее отрицательных потенциалах. Область потенциалов осаждения сплава цинк-никель соответствует электроосаждению цинка из индивидуального электролита. Видно, что в смешанном электролите наряду с торможением катодного осаждения никеля резко замедляется и реакция выделения водорода [177]. Данные эффекты усиливаются при введении глицина в раствор в высокой концентрации 0.30 М. Так, во всех электролитах соосаждения наблюдается линейность зависимости в координатах Рендлса-Шевчика [168, 170, 174] (рис. 3.9а), однако, только в 0.30 М растворе глицина она экстраполируется в начало координат, что указывает на отсутствие или низкую скорость побочной реакции выделения водорода. Кроме того, ток пика в этом растворе заметно снижается.

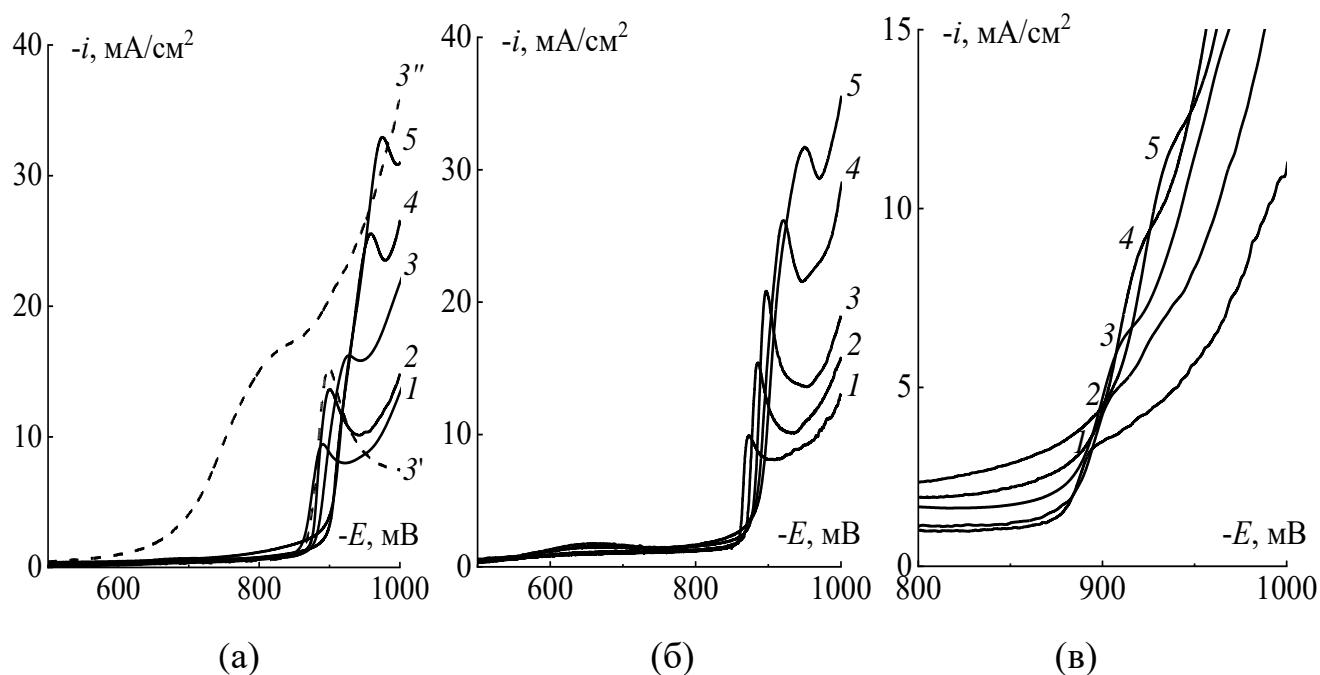


Рисунок 3.8. Катодные вольтамперограммы, полученные на Au-электроде в: (а) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3), $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P1) и $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P2), (б) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4), (в) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$ (P5), при разных скоростях сканирования потенциала: 2 (1), 5 (2), 10 (3,3',3''), 25 (4), 50 (5) мВ/с

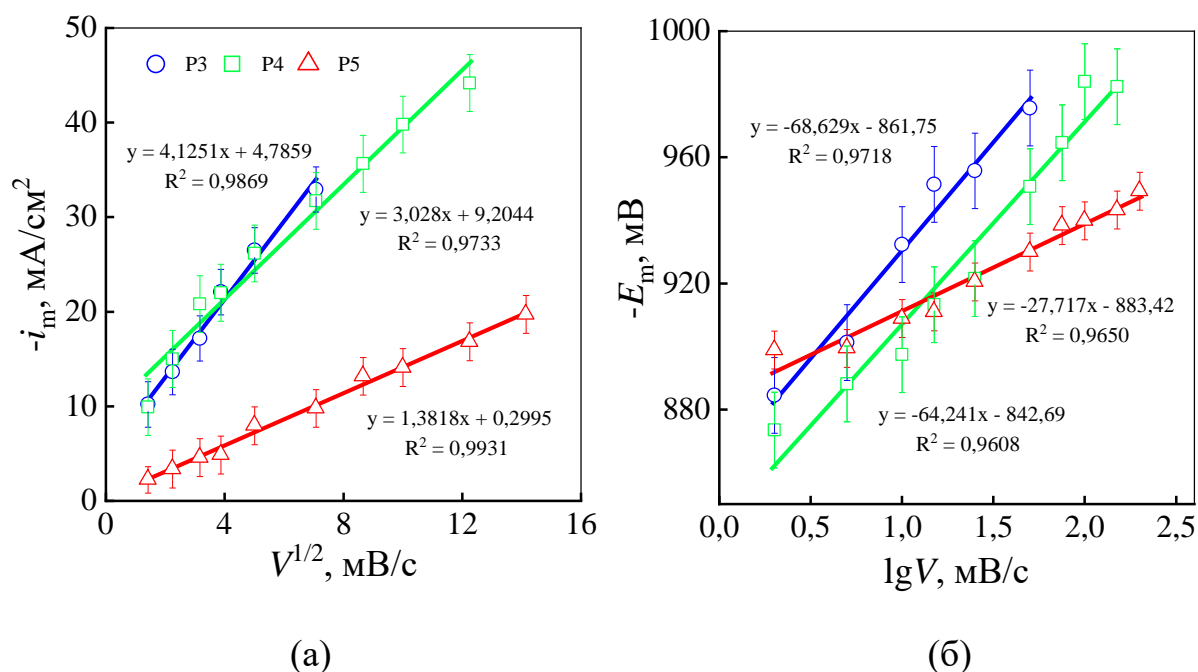


Рисунок 3.9. (а) – Зависимость плотности тока максимума от квадратного корня скорости сканирования потенциала, (б) – Зависимость потенциала максимума от десятичного логарифма скорости сканирования потенциала в растворах $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$ (P5)

В свою очередь, потенциал пика смещается в отрицательную сторону с ростом скорости сканирования (рис. 3.9б). Эти данные свидетельствуют о реализации смешанно-кинетического контроля, когда необратимая стадия переноса заряда осложнена нестационарным диффузионным массопереносом.

Диффузионный контроль катодного соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита подтверждается и методом катодной хроноамперометрии [177] (рис. 3.10).

Независимо от потенциала осаждения на хроноамперограммах выявляется начальный участок спада тока с дальнейшим формированием максимума и выходом на стационарное значение при больших временах (рис. 3.10а). Наблюдаемый пик на кривой характерен для нуклеационных процессов; его высота и положение зависит от потенциала осаждения: при его более отрицательных значениях максимум тока формируется при меньших временах, а его высота увеличивается.

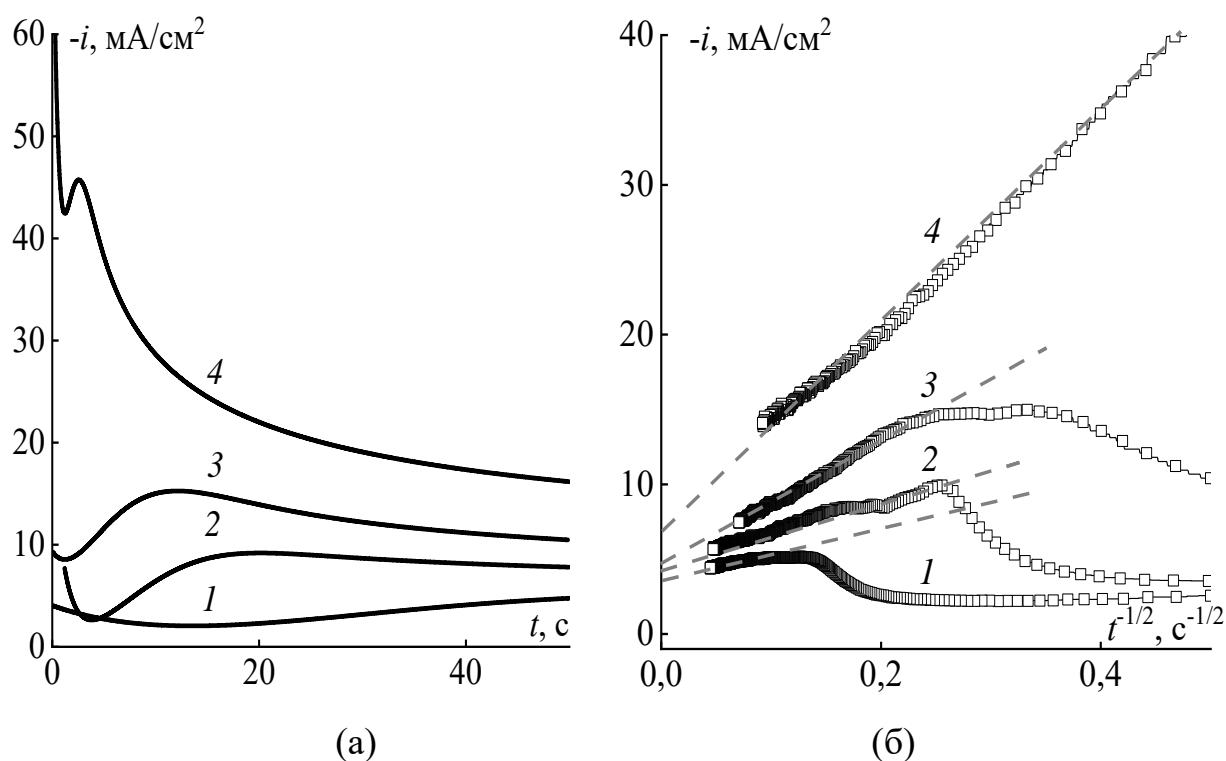


Рисунок 3.10. (а) – Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (Р3) при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. (б) – Хроноамперограммы, перестроенные в коттрелевых координатах.

При относительно больших временах кривые спада тока спрямляются в коттрелевых координатах (рис. 3.10б). Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции линейных участков, вероятно, отвечает скорости параллельного процесса восстановления водорода. Видно, что вклад побочного процесса возрастает при смещении потенциала осаждения в отрицательную сторону, что обусловлено ускорением реакции выделения водорода при увеличении катодного перенапряжения [177, 178].

Катодные хроноамперограммы в растворах с добавлением глицина, полученные на Au, имеют аналогичную форму (рис. 3.11а, рис. 3.12а). При этом в растворе с высокой концентрацией глицина кривые спада тока в коттрелевых координатах, полученных на Au-подложке, экстраполируются в начало координат (рис. 4.6б), что полностью согласуется с вольтамперометрическими данными о вкладе реакции выделения водорода в данном растворе, описанными выше.

Важно отметить, в сравнении с осаждением из индивидуальных растворов, токи соосаждения лежат в интервале $Ni > Zn-Ni > Zn$ [177, 178] (рис. 3.13).

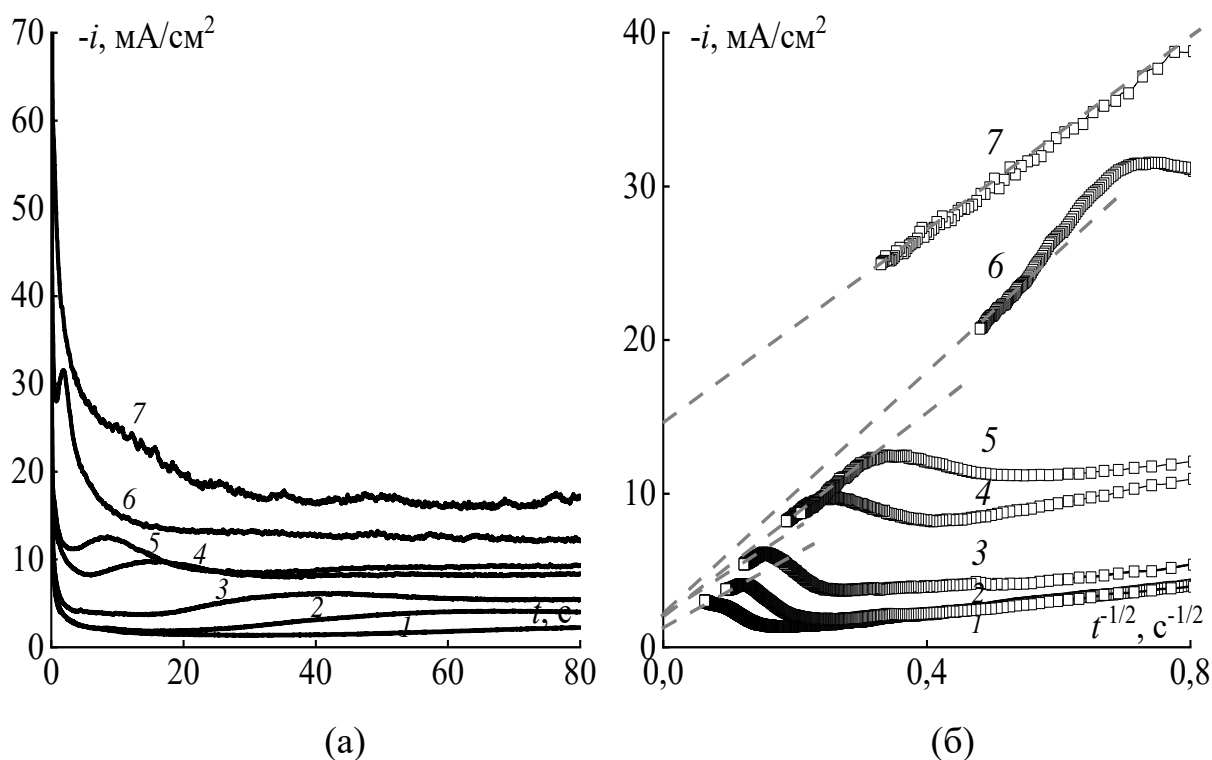


Рисунок 3.11. (а) – Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроре в $NiCl_2-ZnCl_2-NH_4Cl-0.08$ M Gly (P4) при разных потенциалах осаждения $E_{dep} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. (б) – Хроноамперограммы, перестроенные в коттрелевых координатах.

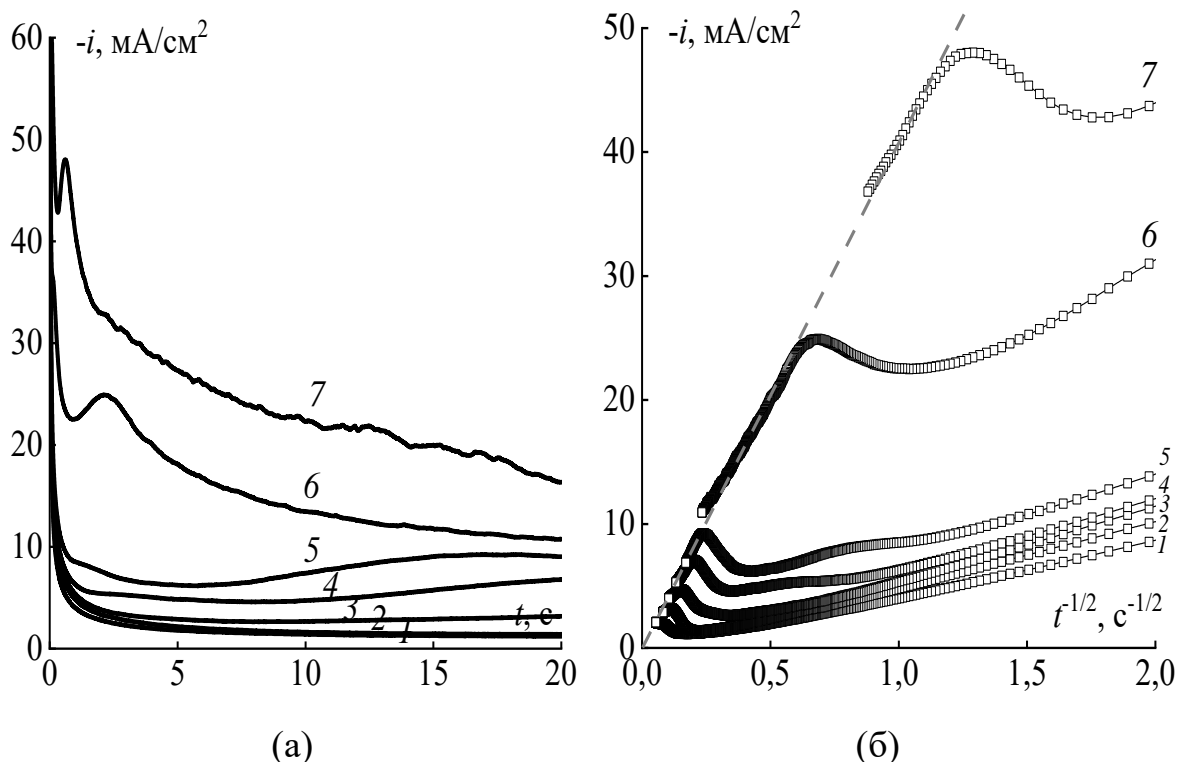


Рисунок 3.12. (а) – Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly (P5)}$ при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. (б) – Хроноамперограммы, перестроенные в коттрелевых координатах.

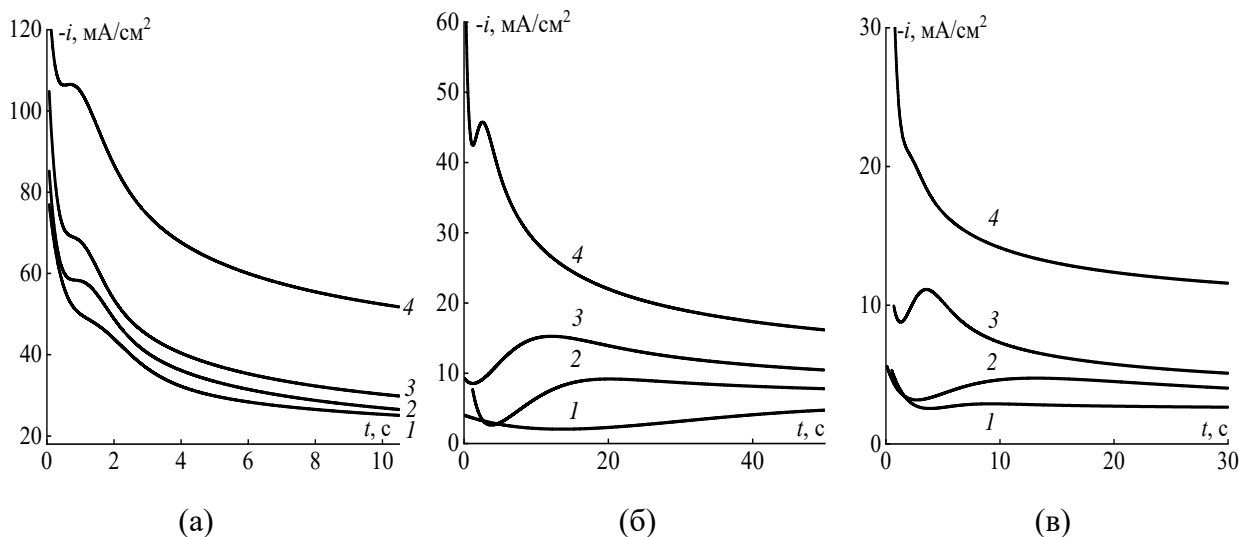


Рисунок 3.13. Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в: (а) $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl (P2)}$; (б) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl (P3)}$; (в) $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl (P1)}$ при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ

Иными словами, парциальная скорость процесса восстановления Ni сильно снижается в присутствии ионов цинка в электролите осаждения. Это можно объяснить известным механизмом гидроксидного подавления [29, 43, 44, 52, 179].

Согласно этому механизму увеличение рН в приэлектродном слое раствора электролита в ходе реакции выделения водорода способствует образованию пленки гидроксида цинка, 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 Ni^{2+}/Zn^{2+} в растворе электролита.

Заключение к Главе 3

Предварительный анализ процесса электроосаждения цинк-никелевых сплавов на примере хлоридно-аммонийного раствора с достаточно высокой концентрацией ионов никеля и цинка позволил выявить общее влияние глицина на основные характеристики процесса и получаемого покрытия. С одной стороны, введение глицина вплоть до концентрации 0.30 М не оказывает заметного влияния на фазовый состав Zn,Ni-покрытий, которые представляют собой гетерогенную систему, состоящую из цинка и γ -фазы Ni_2Zn_{11} . Однако в присутствии глицина снижается вклад побочной реакции выделения водорода в общую скорость катодного процесса: выход по току увеличивается на 6%. Кроме того, добавление глицина в хлоридно-аммонийный электролит приводит к увеличению в сплаве доли никеля по сравнению с раствором без его добавления, что свидетельствует о снижении эффекта аномального осаждения. Наконец, электроосаждение Zn,Ni-сплавов из глицинсодержащего хлоридно-аммонийного раствора позволяет получать более гладкие и блестящие покрытия, так как добавка глицина способствует снижению скорости осаждения сплава и, как следствие, шероховатости его поверхности.

Однако выявить влияние глицина на кинетику и механизм электроосаждения в концентрированном хлоридно-аммонийном растворе осаждения не удастся. Поэтому для выяснения причин выявленных эффектов далее в работе устанавливаются кинетические закономерности процессов

осаждения как индивидуальных металлов (цинка и никеля), так и биметаллических Zn,Ni-покрытий на этапе электрокристаллизации из более разбавленных растворов, в которых, по данным вольтамперо- и хроноамперометрических исследований, эффект введения глицина в хлоридно-аммонийный раствор в кинетике электроосаждения является достаточно выраженным.

Результаты потенциостатических измерений играют особую роль в установлении кинетики катодного осаждения, поскольку в рамках модельных представлений о механизме электрокристаллизации позволяют выделить парциальную скорость стадии нуклеации и роста новой фазы, на кинетические закономерности которой, согласно литературным данным, прежде всего, и оказывает влияние введение в хлоридно-аммонийный раствор органической добавки, в данном случае – глицина.

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПРИ СООСАЖДЕНИИ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА

4.1. Аномальное электроосаждение Zn,Ni-сплавов

Для покрытий системы Zn–Ni, полученных методом электроосаждения, как следует из обзора литературы [4, 43, 44], характерно так называемое аномальное осаждение, при котором скорость выделения более электроположительного компонента (Ni) оказывается значительно ниже скорости выделения более электроотрицательного компонента (Zn). В результате такого осаждения образуется покрытие с более высоким содержанием цинка. При определенных условиях осаждения, а именно: при низкой плотности тока [1, 96], низких поляризациях [96, 136], повышенных температурах [136], – возможно нормальное осаждение цинк-никелевого сплава. Критерии нормального и аномального осаждения с учетом параметров системы, исследуемой в настоящей работе, приведены в табл. 4.1.1.

Таблица 4.1.1. Критерии нормального и аномального осаждения металлов Zn и Ni в Zn,Ni-сплаве при 25 °С

Компонент сплава М		Ni	Zn
Стандартный потенциал $M^{2+}/M E^0$, В		-0.25	-0.76
Концентрация ионов M^{2+} в растворе c^0 , М		0.08	0.04
Соотношение атомных долей в покрытии	нормальное осаждение	$x_{Ni} : x_{Zn} = 0.67 : 0.33$	
	аномальное осаждение	$x_{Ni} : x_{Zn} < 0.67 : 0.33, x_{Ni} \ll x_{Zn}$	

Аномальный характер катодного совместного осаждения никеля и цинка из исследуемых хлоридно-аммонийных растворов подтверждается данными прямого измерения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия методом рентгеноспектрального анализа, причем как без добавок [177, 178] (табл. 4.1.2), так и в присутствии глицина (табл. 4.1.3 и 4.1.4). Действительно, содержание никеля в покрытии, полученном как из раствора без глицина, так и из раствора с его добавлением 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. 4.1.1), отвечающего заданному отношению концентраций ионов в растворе $c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.08 / 0.04 = 2$.

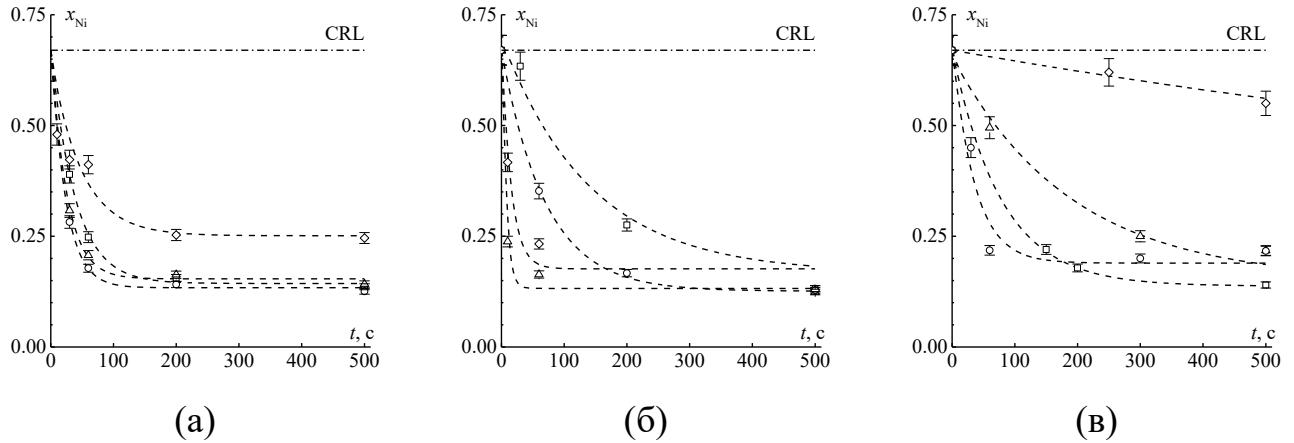


Рисунок 4.1.1. Изменение атомной доли никеля в покрытии, осажденном из: (а) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3), (б) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4), (в) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$ (P5), при потенциалах $E_{\text{dep}} = -860$ (○), -880 (△), -900 (□), -1000 (◇) мВ. Пунктир – результат регрессионного анализа по формуле (4.1). Уровень CRL (composition reference line) соответствует атомной доле никеля в случае нормального осаждения, когда соотношение концентраций металлов в сплаве и ионов в растворе совпадает ($x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zn}} = c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 2$)

Пониженное по сравнению с ожидаемым содержание никеля в сплаве коррелирует с результатами катодной вольтамперометрии (рис. 3.8а, кривые 3'' и 3) и хроноамперометрии (рис. 3.10а и рис. 3.13а), 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 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 [177, 178]:

$$x_{\text{Ni}}(t) = a + b \cdot \exp(-t/c), \quad (4.1)$$

аппроксимационные коэффициенты которого (a , b , c) определены методом регрессионного анализа (табл. 4.1.5 - 4.1.7).

Таблица 4.1.2. СЭМ-изображения поверхности Zn,Ni-покрытий в зависимости от продолжительности осаждения растворе РЗ (без глицина)

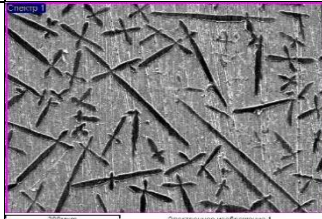
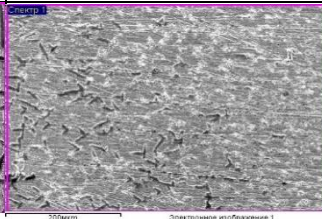
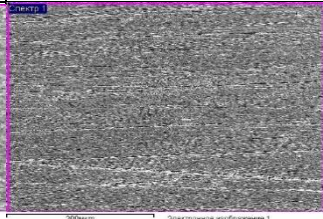
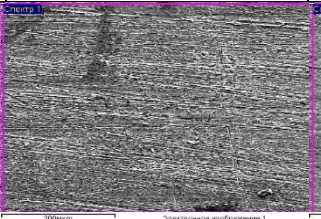
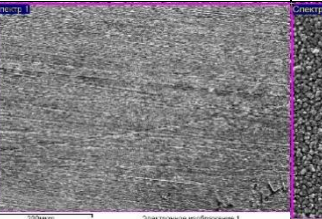
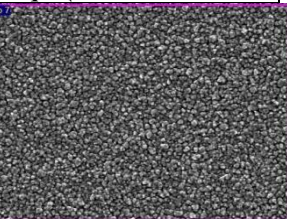
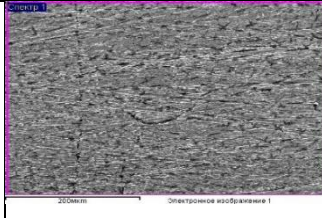
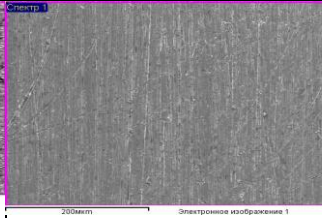
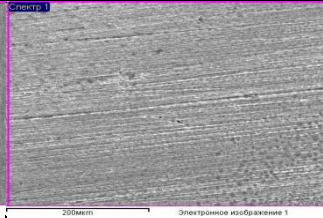
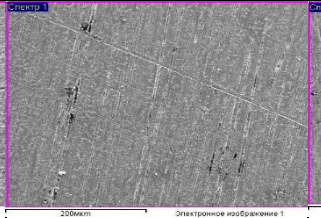
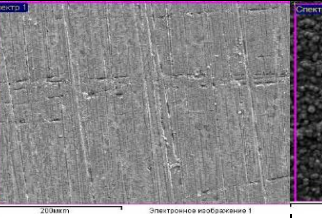
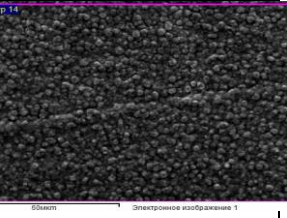
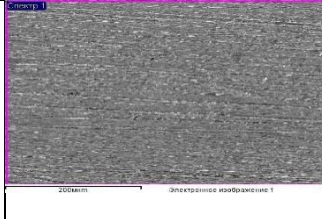
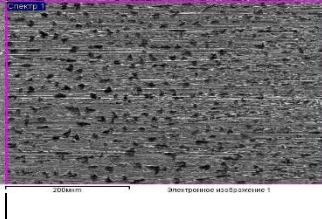
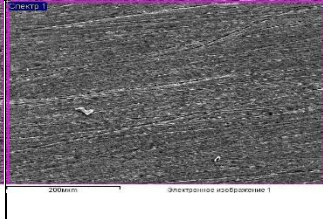
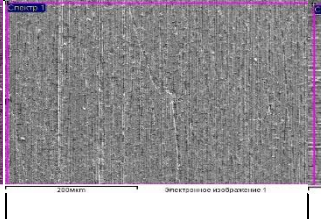
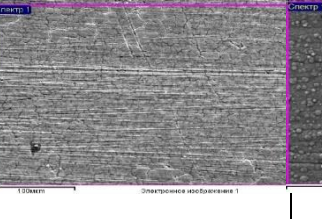
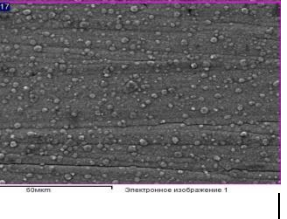
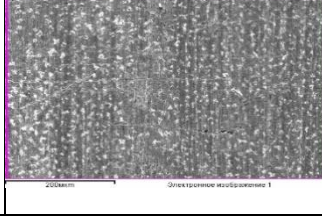
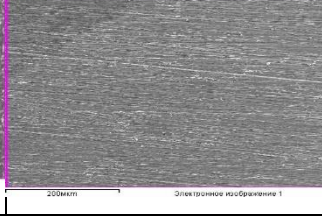
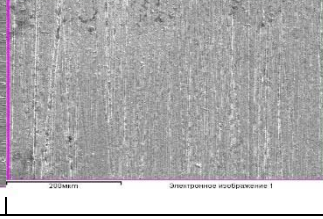
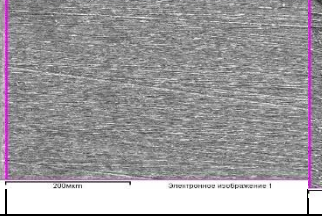
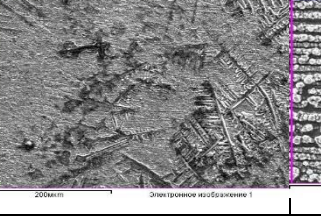
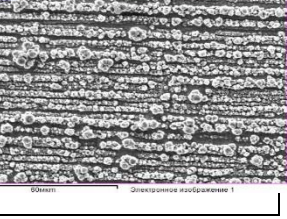
E_{dep} , мВ (СВЭ)	Продолжительность осаждения, с					
	10	30	60	200	500	13857 (-860 мВ), 3077 (-880 мВ), 3012 (-900 мВ), 1167 (-1000 мВ), $q_{общ} = 11,154$ Кл
-860	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 50мкм Электронное изображение 1
-880	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 50мкм Электронное изображение 1
-900	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 100мкм Электронное изображение 1	 50мкм Электронное изображение 1
-1000	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 200мкм Электронное изображение 1	 50мкм Электронное изображение 1

Таблица 4.1.3. СЭМ-изображения Zn,Ni-покрытий в зависимости от продолжительности осаждения в растворе P4 (с добавкой 0.08 М глицина)

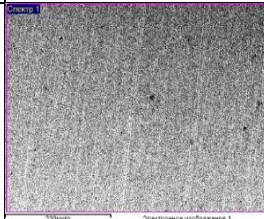
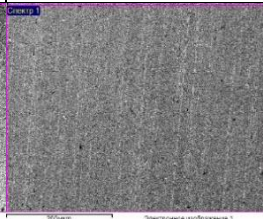
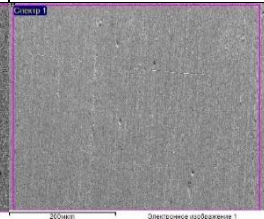
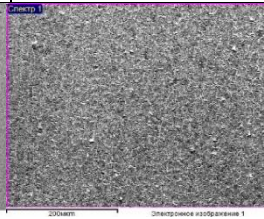
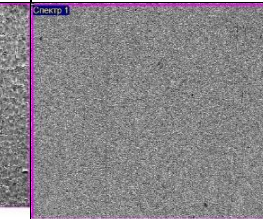
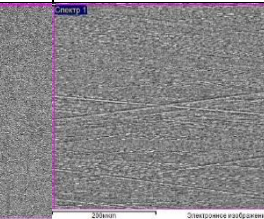
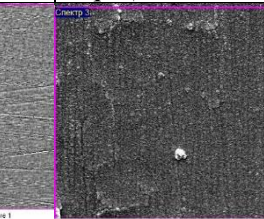
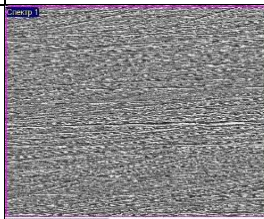
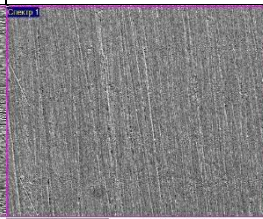
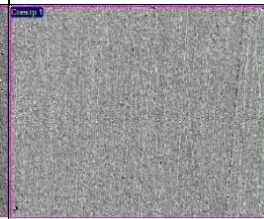
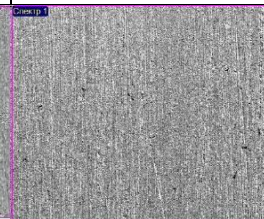
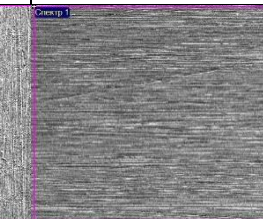
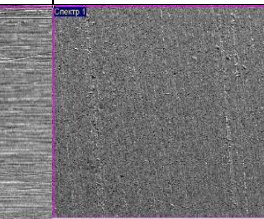
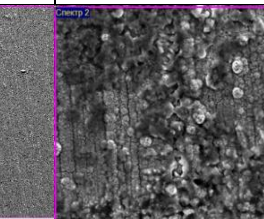
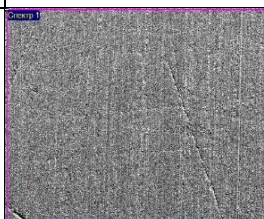
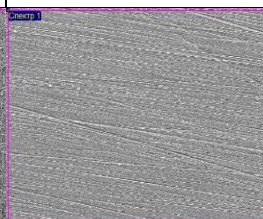

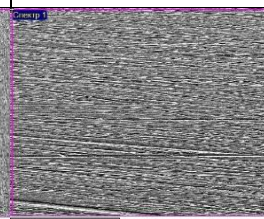
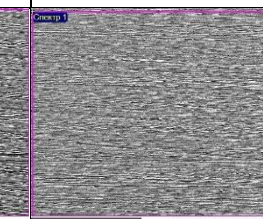
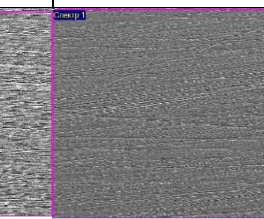
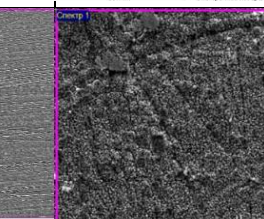
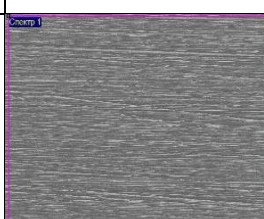
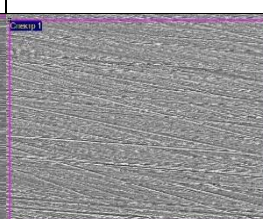
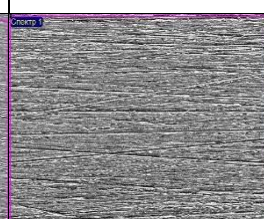
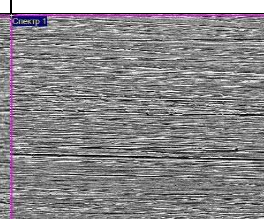
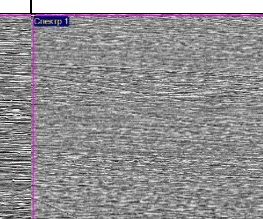
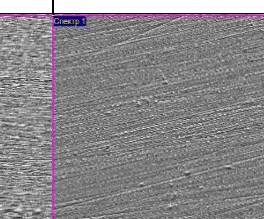
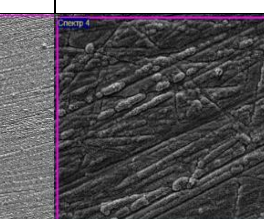
E_{dep} , мВ (СВЭ)	Продолжительность осаждения, с						13857 (-860 мВ), 3077 (-880 мВ), 3012 (-900 мВ), 1167 (-1000 мВ), $q_{общ} = 11,154$ Кл
	10	30	60	200	500	1000	
-860							
-880							
-900							
-1000							

Таблица 4.1.4. СЭМ- изображения Zn,Ni-покрытий в зависимости от продолжительности осаждения в растворе P5 (с добавкой 0.30 М глицина)

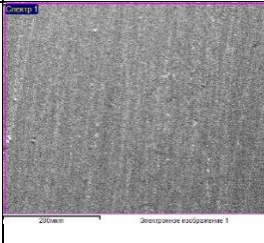
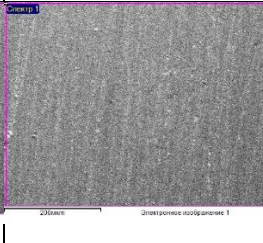
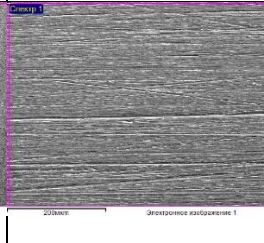
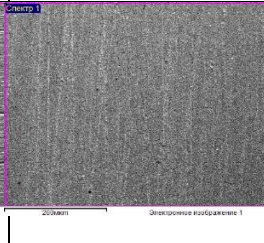
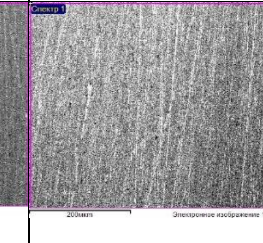
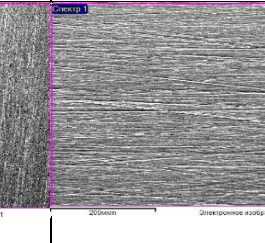
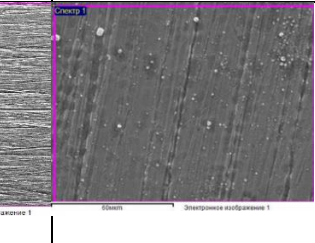
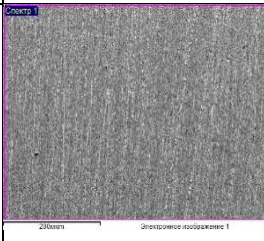
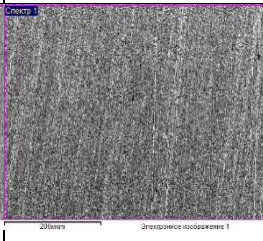
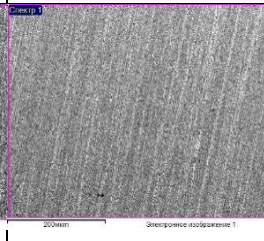
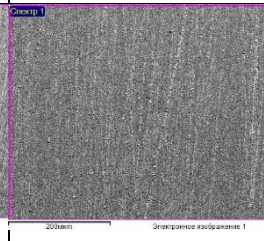
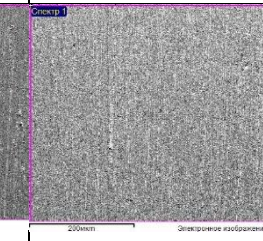
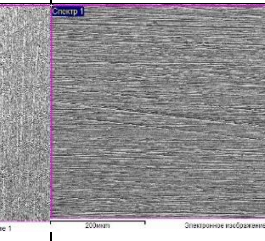
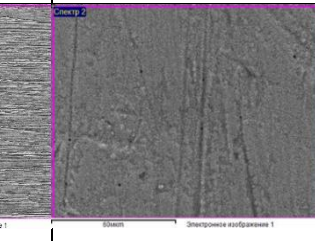
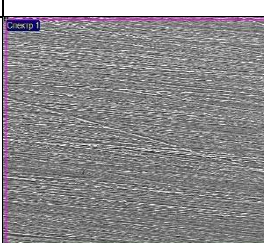
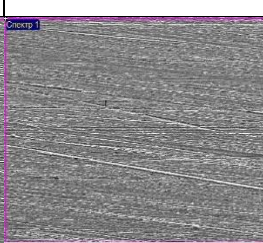

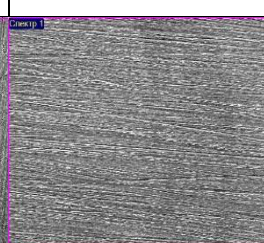
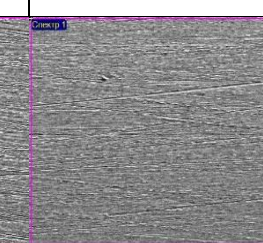

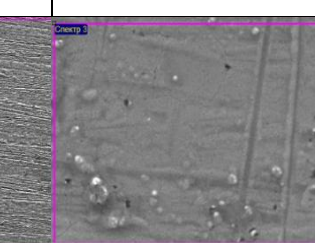
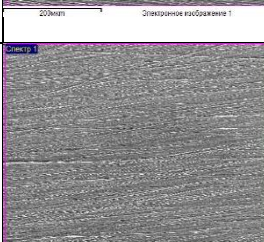
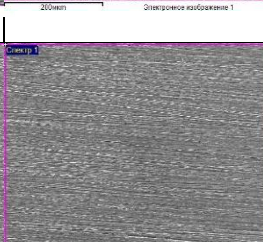
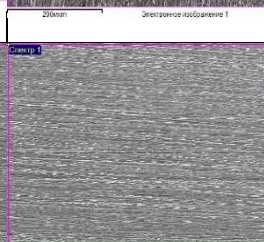
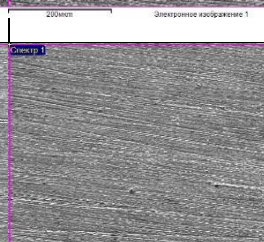
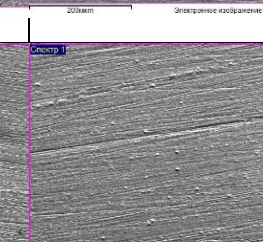
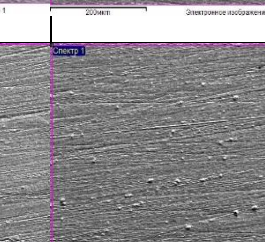
E_{dep} , мВ (СВЭ)	Продолжительность осаждения, с							20392 (-860 мВ, 7,306 Кл), 15356 (-880 мВ, 8,12 Кл), 11190 (-900 мВ, 11,154 Кл)
	10	30	60	200	500	1000		
-860								
-880								
-900								
-1000								

Таблица 4.1.5. Коэффициенты аппроксимации в уравнении (4.1) и выход по току для процесса катодного соосаждения никеля и цинка из $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3)

E , мВ	a	b	c	R^2	Выход по току
-860	0.1433	0.5276	38.40	0.9989	88.6%
-880	0.1338	0.5360	23.50	0.9994	94.2%
-900	0.1538	0.5156	25.29	0.9986	73.3%
-1000	0.2512	0.4067	48.08	0.9645	57.4%

Таблица 4.1.6. Коэффициенты аппроксимации в уравнении (4.1) и выход по току для процесса катодного соосаждения никеля и цинка из $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4)

E , мВ	a	b	c	R^2	Выход по току
-860	0.1670	0.5295	141	0.9827	71 %
-880	0.1259	0.5428	70.1	0.9991	86 %
-900	0.1323	0.5377	6.15	0.9959	72 %
-1000	0.1765	0.4892	14.9	0.9757	62 %

Таблица 4.1.7. Коэффициенты аппроксимации в уравнении (4.1) и выход по току для процесса катодного соосаждения никеля и цинка из $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.3 M Gly}$ (P5)

E , мВ	a	b	c	R^2	Выход по току
-860	0.2129	0.4570	1835	0.9991	66 %
-880	0.1373	0.5327	78.07	0.9995	75 %
-900	0.1508	0.5047	187.9	0.9878	71 %
-1000	0.1892	0.4916	35.15	0.9591	–

По данным о химическом составе покрытий Zn-Ni гравиметрическим методом определили выход по току, который снижается при смещении потенциала в отрицательную сторону (табл. 4.1.5-4.1.7). Это можно объяснить увеличением вклада реакции выделения H_2 в общий катодный ток.

Механизм и диффузионно-кинетические параметры нуклеации и роста зародыша определяли с учетом всех выявленных эффектов (аномальное соосаждение, изменение состава покрытия во времени и вклад побочной реакции выделения водорода), сопоставляя экспериментальные хроноамперограммы с теоретическими соотношениями, описывающими токовый транзист в рамках ряда теоретических моделей.

4.2. Модели 3D-нуклеации и роста новой фазы при электроосаждении индивидуальных металлов и бинарного сплава

В случае процессов осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов использовали модель Шарифкера-Мостани [112, 113, 180], в рамках которой зависимость плотности тока электрокристаллизации металла i_{dep} от времени нуклеации t подчиняется следующему уравнению:

$$i_{\text{dep}}^{\text{metal}}(t) = \frac{zFD^{1/2}c^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{metal}}(t). \quad (4.2)$$

Здесь

$$\theta^{\text{metal}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D \left(8\pi c^0 V_m \right)^{1/2} \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \quad (4.3)$$

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 ($V_{m,\text{Ni}} = 6.6$ см³/моль, $V_{m,\text{Zn}} = 9.2$ см³/моль), N_0 – плотность центров зародышеобразования (см^{-2}), A – константа скорости нуклеации (с^{-1}).

Для теоретического описания электроосаждения сплава Zn-Ni за основу взята модель нуклеации/роста биметаллической фазы при потенциостатической катодной поляризации [117], в рамках которой диффузионные задачи для двух различных ионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ с объемными концентрациями соответственно c_1^0 и c_2^0 объединены в нестационарную задачу 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

$$D_a = \frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1}. \quad (4.4)$$

Токовый транзистент электроосаждения бинарной системы описывается выражением

$$i_{\text{dep}}^{\text{alloy}}(t) = \frac{FD_w c^*}{\pi^{1/2} D_a^{1/2} t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{alloy}}(t) \quad (4.5)$$

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 электропереноса

$$D_w = \frac{z_1 \gamma D_1 + z_2 D_2}{\gamma \left[z_1 c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) + z_2 c_2^0 / (c_1^0 + c_2^0) \right]}, \quad (4.6)$$

который является средневзвешенной характеристикой, учитывающей соответствующие вклады обоих компонентов в общий поток [117]. Входящая в выражение (4.5) доля поверхности электрода $\theta^{\text{alloy}}(t)$, занимаемая диффузионными зонами кластеров осаждаемых металлов, в данном случае задается соотношением

$$\theta^{\text{alloy}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left[8 \pi c^* V_m(t) \right]^{1/2} \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \quad (4.7)$$

В отличие от аналогичного выражения (4.3) для индивидуального металла, в формуле (4.7) 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 [117, 181-184]:

$$V_m = V_{m,1} \cdot c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) + V_{m,2} \cdot \left[1 - c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) \right]. \quad (4.8)$$

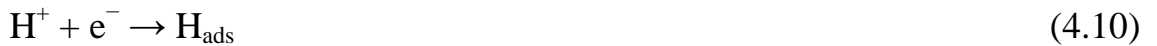
Однако в рассматриваемой нами системе такой подход не применим из-за аномального соосаждения никеля и цинка. Поэтому в настоящей работе молярный объем сплава рассчитывали с использованием атомных долей металлов в сплаве. Кроме того, при регрессионном анализе опытных

хроноамперограмм дополнительно учитывали, что V_m меняется во времени, поскольку атомные доли никеля и цинка в сплаве зависят от t :

$$V_m(t) = x_{Ni}(t)V_{m,Ni} + [1 - x_{Ni}(t)]V_{m,Zn} \quad (4.9)$$

Выражения (4.2) и (4.5) имеют аналогичную математическую форму, но второе включает комплексные параметры $D_w/D_a^{1/2}$ и $N_0D_a^{1/2}D_w^{1/2}$, 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-Мостани (4.2) 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 транзиент катодного тока, используя подход Паломара-Пардаве [115], в рамках которого скорость восстановления протона



в токовых единицах может быть описана следующими выражениями:

$$i_{PR}^{metal}(t) = k_{PR} F \left(\frac{2}{\pi} c^0 V_m \right)^{1/2} \cdot \theta^{metal}(t) \quad (4.11)$$

для осаждения индивидуального металла и

$$i_{PR}^{alloy}(t) = k_{PR} F \left(\frac{2c^*}{\pi} [x_{Ni}(t)V_{m,Ni} + [1 - x_{Ni}(t)]V_{m,Zn}] \right)^{1/2} \cdot \theta^{alloy}(t) \quad (4.12)$$

в случае осаждения сплава. Здесь k_{PR} – константа скорости реакции восстановления водорода (моль·см⁻²·с⁻¹).

Наблюдаемый экспериментально начальный резкий спад тока на катодных хроноамперограммах (рис. 3.10а и 3.13а,в) 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 [116, 185] соответствующий вклад в катодную плотность тока коррелирует со скоростью адсорбционных процессов с участием ионов на поверхности электрода и в ленгмюровском приближении задается экспоненциальной формулой:

$$i_{\text{decay}}(t) = k_1 \cdot \exp(-k_2 t). \quad (4.13)$$

Альтернативная причина начального спада тока [186] 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 (4.13), в настоящей работе мы не уточняли причин начального спада тока, но учитывали $i_{\text{decay}}(t)$ в виде формулы (4.13) при численном сопоставлении экспериментальных и теоретических хроноамперограмм.

Регрессионный анализ и определение диффузионно-кинетических параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы (коэффициентов диффузии ионов цинка $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и никеля $D_{\text{Ni}^{2+}}$, плотности центров зародышеобразования N_0 , константы скорости активации центров зародышеобразования 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 [177]:

$$i^{\text{metal}}(t) = i_{\text{dep}}^{\text{metal}}(t) + i_{\text{PR}}^{\text{metal}}(t) + i_{\text{decay}}(t), \quad (4.14)$$

$$i^{\text{alloy}}(t) = i_{\text{dep}}^{\text{alloy}}(t) + i_{\text{PR}}^{\text{alloy}}(t) + i_{\text{decay}}(t) \quad (4.15)$$

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 (4.14) и (4.15) учитывали индукционный период t_0 процесса нуклеации заменой $t = t - t_0$ [187, 188].

4.3. Кинетика электрокристаллизации цинк-никелевых сплавов из хлоридно-аммонийных растворов

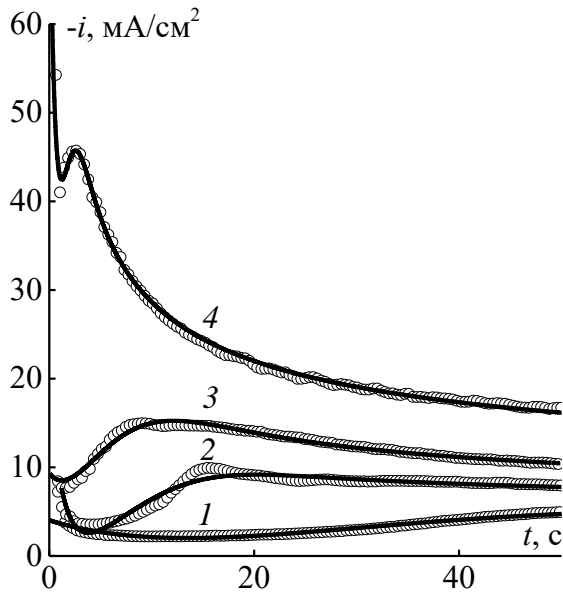
Экспериментальные транзистенты тока и расчетные хроноамперограммы осаждения Zn,Ni-сплава, Zn и Ni в растворах без добавления глицина, найденные по соотношениям (4.14) и (4.15) с учетом формул (4.2)-(4.7), (4.9), (4.11)-(4.13), хорошо согласуются между собой (маркеры и сплошные линии на рис. 4.3.1) с коэффициентом регрессии не менее 0.98 [177, 189].

По результатам регрессионного анализа были построены парциальные хроноамперограммы процессов электрокристаллизации металлов и восстановления водорода (рис. 4.3.2) во всех исследуемых электролитах.

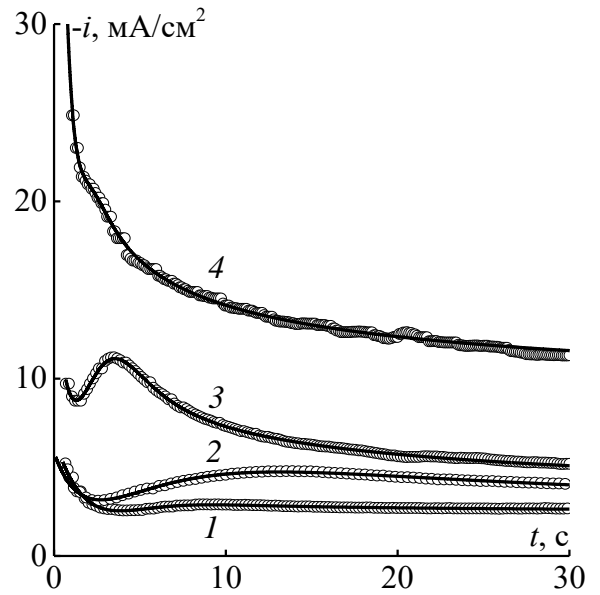
Сравнение кривых для реакции выделения водорода показывает, что значения скорости данного побочного процесса на цинке и покрытиях цинк-никель близки и относительно невелики по сравнению с никелем (рис. 4.3.2, кривые 2).

Аналогичный вывод можно сделать, анализируя значения константы скорости k_{PR} (рис. 4.3.3а). Видно, что при смещении потенциала осаждения в катодную область k_{PR} увеличивается во всех исследуемых электролитах и растет в ряду $Zn < Zn-Ni < Ni$, что можно объяснить снижением перенапряжения выделения водорода при разблагораживании электродного потенциала и переходе от цинка к каталитически активному никелю.

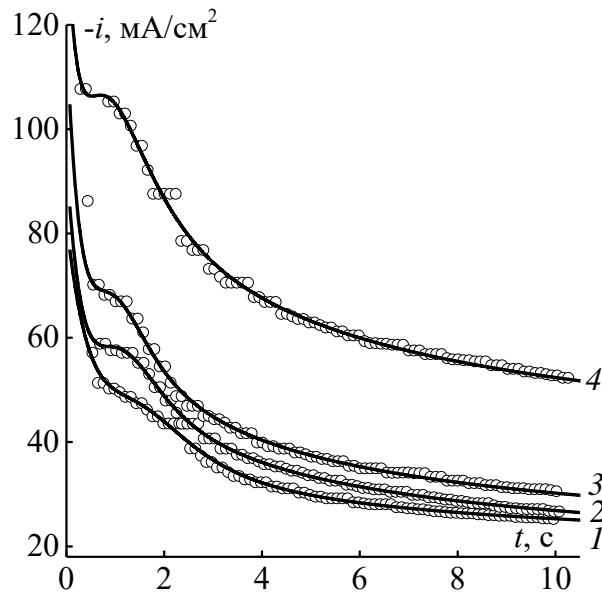
В свою очередь, константа скорости активации центров зародышеобразования A увеличивается с потенциалом и слабо меняется при переходе от одной металлической системы к другой (рис. 4.3.3б).



(a)

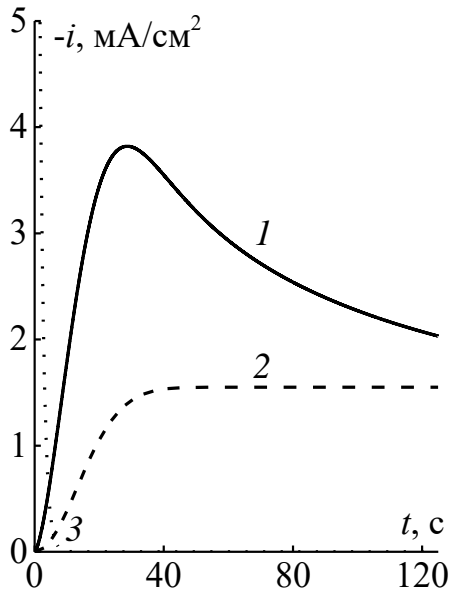


(б)

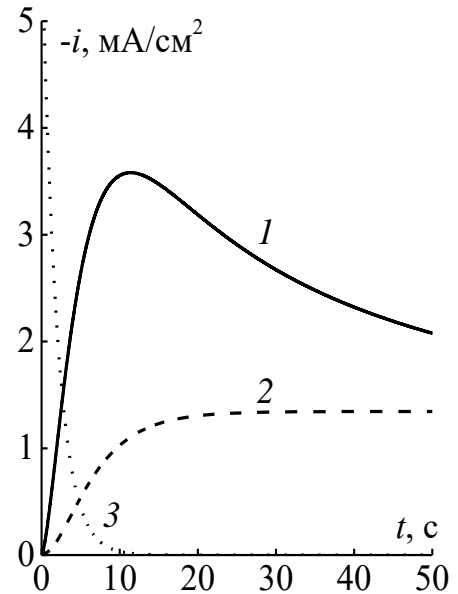


(в)

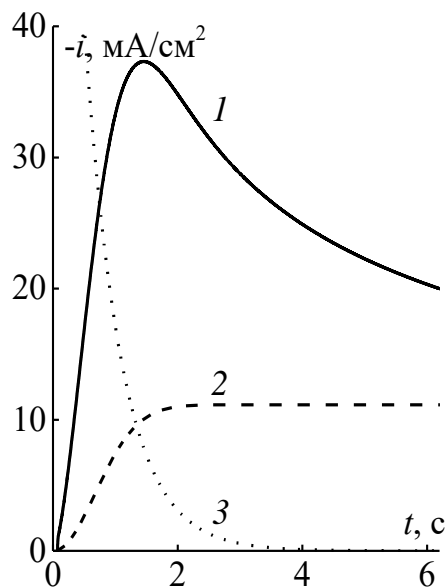
Рисунок 4.3.1. Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в: (а) NiCl₂-ZnCl₂-NH₄Cl (P3), (б) ZnCl₂-NH₄Cl (P1), (в) NiCl₂-NH₄Cl (P2) при потенциалах осаждения $E = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. Пустые маркеры \circ – экспериментальные данные, сплошные линии – результат регрессионного анализа по формуле (4.14)



(a)



(б)



(в)

Рисунок 4.3.2. Парциальные токовые транзисты электрокристаллизации (1), реакции восстановления водорода (2) и заряжения двойного электрического слоя (3), полученные по результатам регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде в (а) $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3), (б) $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P1) и (в) $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P2) при потенциале $E = -880$ мВ

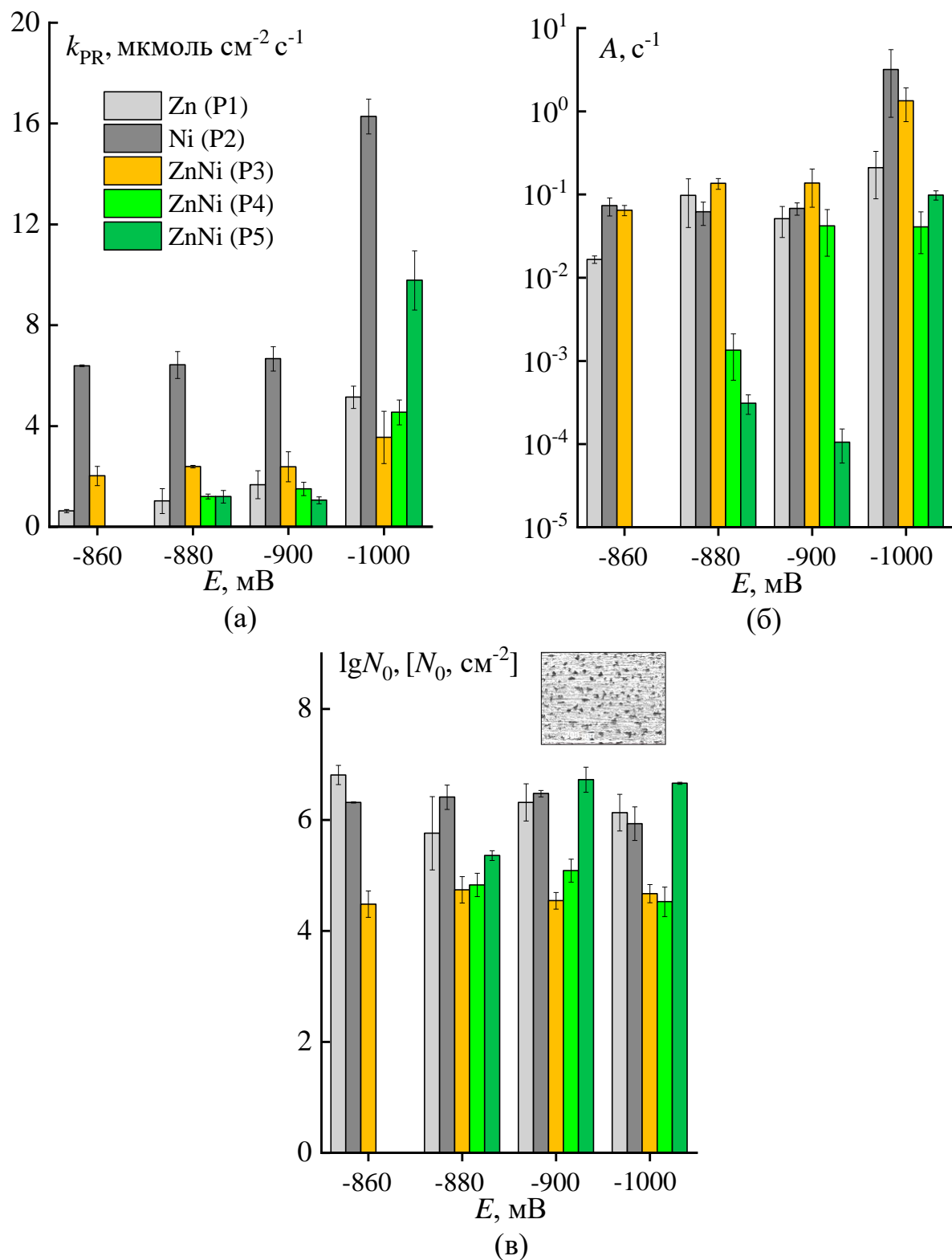


Рисунок 4.3.3 Зависимости константы скорости реакции восстановления водорода (а), константы скорости нуклеационного процесса (б) и плотности центров зародышеобразования (в) от катодного потенциала, найденные по результатам регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроре, полученных в $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P1), $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P2), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$ (P5)

В зависимости от значения A процесс активации потенциальных центров зародышеобразования классифицируется как мгновенный (при $A \gg 1/t$) или непрерывный (если $A \ll 1/t$) [190]. Анализ полученных значений константы скорости нуклеации показывает, что отнести 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 механизме непрерывной нуклеации, вероятность реализации которого возрастает при снижении катодного потенциала. Данный вывод коррелирует с данными для цинка [134, 135] 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 [43]: снижение вероятности реализации механизма мгновенной нуклеации связывается с образованием адсорбированных частиц $\text{ZnOH}_{(\text{адс})}$, блокирующих активные центры осаждения на катодной поверхности, тем самым препятствуя доступу и восстановлению Ni^{2+} -ионов.

Следует отметить, что оценка плотности центров зародышеобразования альтернативным способом по данным сканирующей электронной микроскопии, полученным в момент формирования зародышей новой фазы, приводит к близким значениям.

Добавление глицина в хлоридно-аммонийный раствор осаждения приводит к следующим эффектам. Константа скорости реакции восстановления водорода при наиболее отрицательном потенциале увеличивается с увеличением его концентрации по сравнению с раствором

без глицина (рис. 4.3.3а, 4.3.4а), что коррелирует с повышением содержания каталитически активного никеля в сплаве.

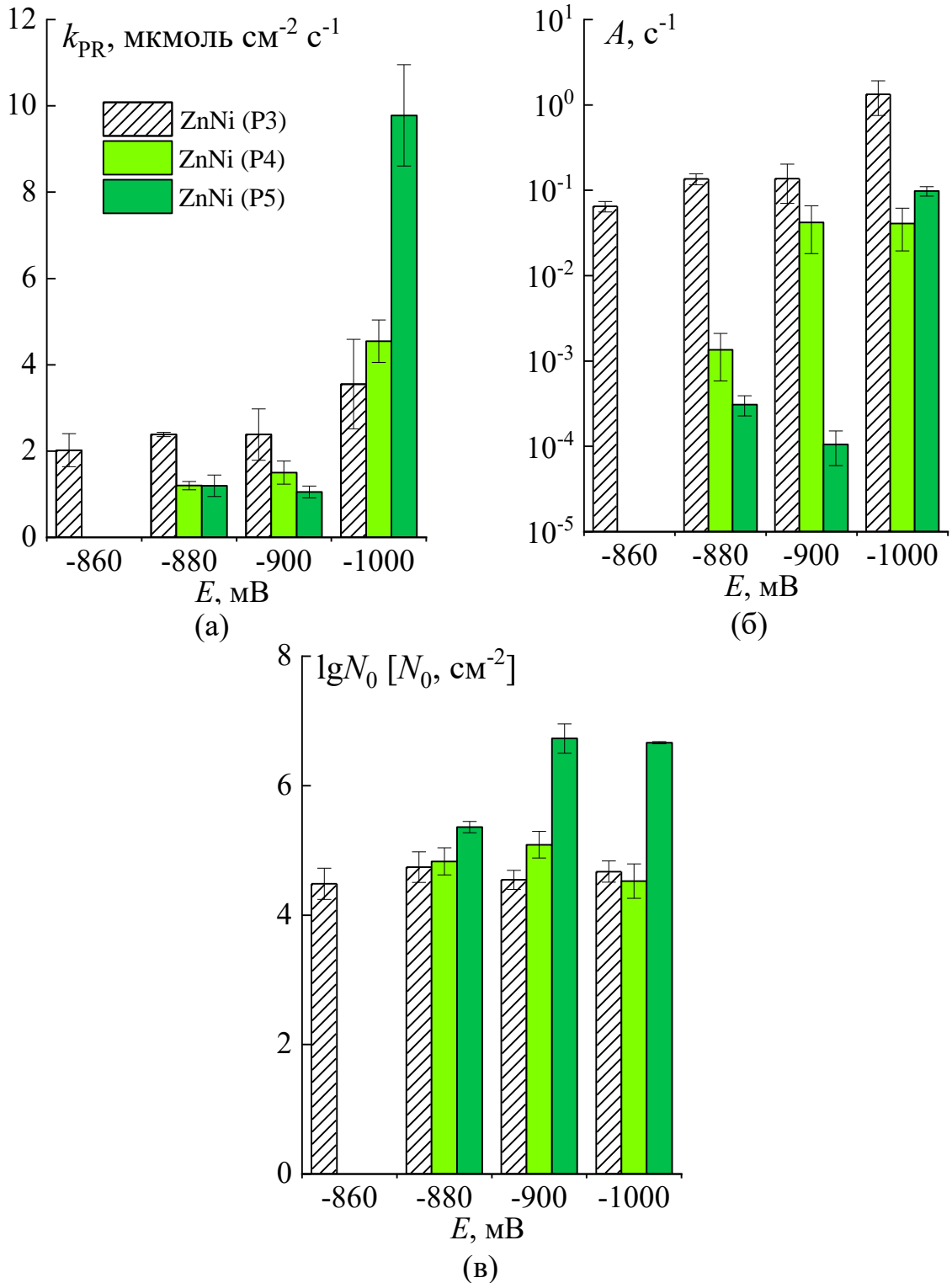


Рисунок 4.3.4. Зависимости константы скорости реакции восстановления водорода (а), константы скорости нуклеационного процесса (б) и плотности центров зародышеобразования (в) от катодного потенциала, найденные по результатам регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде, полученных в $NiCl_2-ZnCl_2-NH_4Cl$ (P3), $NiCl_2-ZnCl_2-NH_4Cl-0.08$ M Gly (P4), $NiCl_2-ZnCl_2-NH_4Cl-0.30$ M Gly (P5)

В свою очередь, константа скорости нуклеации A заметно (на 1-2 порядка при введении 0.08 М Gly и 3-4 порядка при добавлении 0.30 М Gly) уменьшается относительно растворов осаждения индивидуальных металлов – цинка и никеля (4.3.3б), а также хлоридно-аммонийного раствора осаждения сплава Zn-Ni (рис. 4.3.3б, 4.3.4б), что позволяет сделать вывод о реализации механизма непрерывной активации центров зародышеобразования. Плотность центров зародышеобразования при добавлении глицина независимо от его концентрации увеличивается, но только при потенциалах осаждения положительнее -1000 мВ (рис. 4.3.4в).

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 (4.7). 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 (4.4) и (4.6) использовали коэффициенты диффузии Zn^{2+} и Ni^{2+} , найденные по хроноамперограммам в индивидуальных растворах (табл. 4.3.1.).

Таблица 4.3.1. Значения коэффициентов диффузии ионов цинка $D_{Zn^{2+}}$ и никеля $D_{Ni^{2+}}$ в индивидуальных растворах, кажущегося коэффициента диффузии D_a , коэффициента электромассопереноса D_w в растворе соосаждения без добавления глицина

E , мВ	$D_{Zn^{2+}}$, см ² /с	$D_{Ni^{2+}}$, 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	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$9.25 \cdot 10^{-5}$	$6.86 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$

Найденные значения $D_{Zn^{2+}}$ и $D_{Ni^{2+}}$, как и их небольшой рост при увеличении катодного потенциала согласуются с литературными данными

[128, 191]. Комплексный параметр $D_w/D_a^{1/2}$, рассчитанный альтернативными способами: по формулам (4.4) и (4.6), а также регрессионным анализом по выражению (4.5), – принимает близкие значения (табл. 4.3.1). Наблюдаемое различие, вероятно, связано с изменениями $D_{Zn^{2+}}$ и $D_{Ni^{2+}}$ 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 (рис. 4.3.3в). Данный эффект наряду с уменьшением диффузионной подвижности ионов (табл. 4.3.1) может служить причиной снижения скорости восстановления ионов никеля и, как следствие, аномального соосаждения металлов из хлоридно-аммонийного электролита.

В растворе с 0.08 М глицина плотность центров зародышеобразования относительно раствора осаждения Zn,Ni-сплава, не содержащего глицин, увеличивается, но только при катодных потенциалах положительнее -1000 мВ (рис. 4.3.4в). Введение глицина в наиболее высокой концентрации 0.30 М независимо от потенциала осаждения способствует увеличению плотности центров зародышеобразования и возрастанию ее в 1.5 раза при более отрицательных потенциалах ($E = -900, -1000$ мВ), что сопоставимо со значениями N_0 для хлоридно-аммонийных растворов индивидуальных металлов цинка и никеля (рис. 4.3.3в).

Заключение к Главе 4

Результаты рентгеноспектрального определения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия показали, что в присутствии цинка происходит замедление скорости осаждения никеля, что позволило подтвердить аномальный характер осаждения Zn,Ni-сплавов в хлоридно-аммонийных и хлоридно-аммонийно-глицинатных электролитах.

Показано, что установление механизма и определение диффузионно-кинетических параметров гетерогенной нуклеации при катодном осаждении сплавов 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 регрессионного анализа рассчитаны парциальные хроноамперограммы совместной электрокристаллизации никеля и цинка, а также побочного катодного процесса выделения водорода. Определены основные диффузионно-кинетические параметры нуклеационного процесса. Наиболее высокие значения константы скорости восстановления водорода наблюдаются при осаждении никеля, тогда как при переходе к цинку и Zn,Ni-сплаву они ниже по сравнению с никелем, 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.

Введение глицина в концентрации 0.08 М и 0.30 М не изменило тип активации центров образования зародышей металлов, который является непрерывным, но при этом способствовало увеличению константы скорости реакции выделения водорода при наиболее отрицательном потенциале, что коррелирует с повышенным содержанием никеля в сплавах, а также уменьшению константы скорости нуклеации и увеличению плотности числа активных центров нуклеации.

ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРАХ

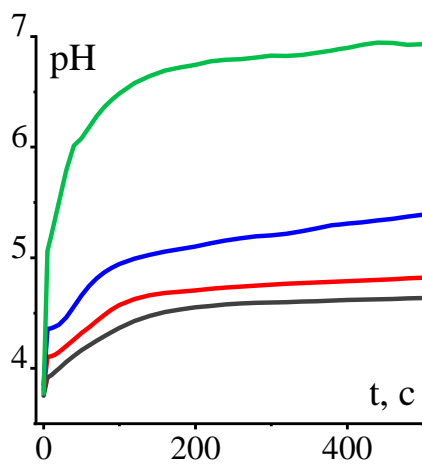
Для установления механизма действия глицина на кинетику аномального соосаждения цинка и никеля в хлоридно-аммонийных растворах проведено потенциометрическое измерение рН приэлектродного слоя в ходе катодного процесса.

Графики зависимости изменения рН в растворах без добавления глицина и с его добавлением в начальный период осаждения показаны на рис. 5.1.

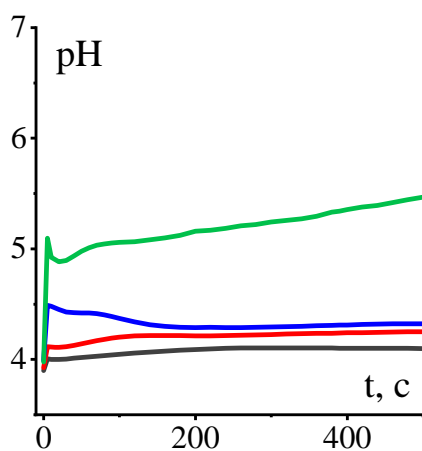
Оказалось, что в растворе без добавления глицина значение рН существенно растёт во времени, достигая при потенциале осаждения -1000 мВ значений близких к 7 (рис. 5.1а). Аналогичный эффект наблюдается при смещении потенциала в более отрицательную область. Добавление глицина в относительно небольшой концентрации 0.08 М значительно снижает интервал подщелачивания раствора, способствуя поддержанию рН относительно постоянным при менее отрицательных потенциалах (рис. 5.1б).

При наиболее отрицательном потенциале (-1000 мВ) наблюдается рост рН с течением времени, однако максимальные значения рН близки к 5.5, что значительно ниже по сравнению с раствором без добавления глицина. Введение глицина в более высокой концентрации 0.30 М в целом способствует ещё большему поддержанию стабильности исходного рН раствора по сравнению с раствором без его добавления (рис. 5.1в).

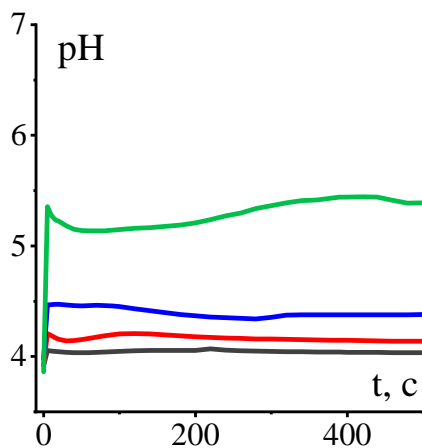
Для дополнительного подтверждения подщелачивания приэлектродного слоя были проведены опыты с индикатором бромтимоловым синим (интервал перехода окраски 6.0-7.8) (рис. 5.2). Результаты контроля окраски в хлоридно-аммонийных растворах без добавления глицина, с 0.08 М глицина и 0.30 М глицина приведены в таблицах 5.1, 5.2, 5.3 соответственно.



(a)



(б)



(в)

Рис. 5.1. Измерение pH приэлектродного слоя в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, P3 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (в) при потенциалах осаждения $E = -860$ (серая линия), -880 (красная линия), -900 (синяя линия), -1000 (зеленая линия) мВ

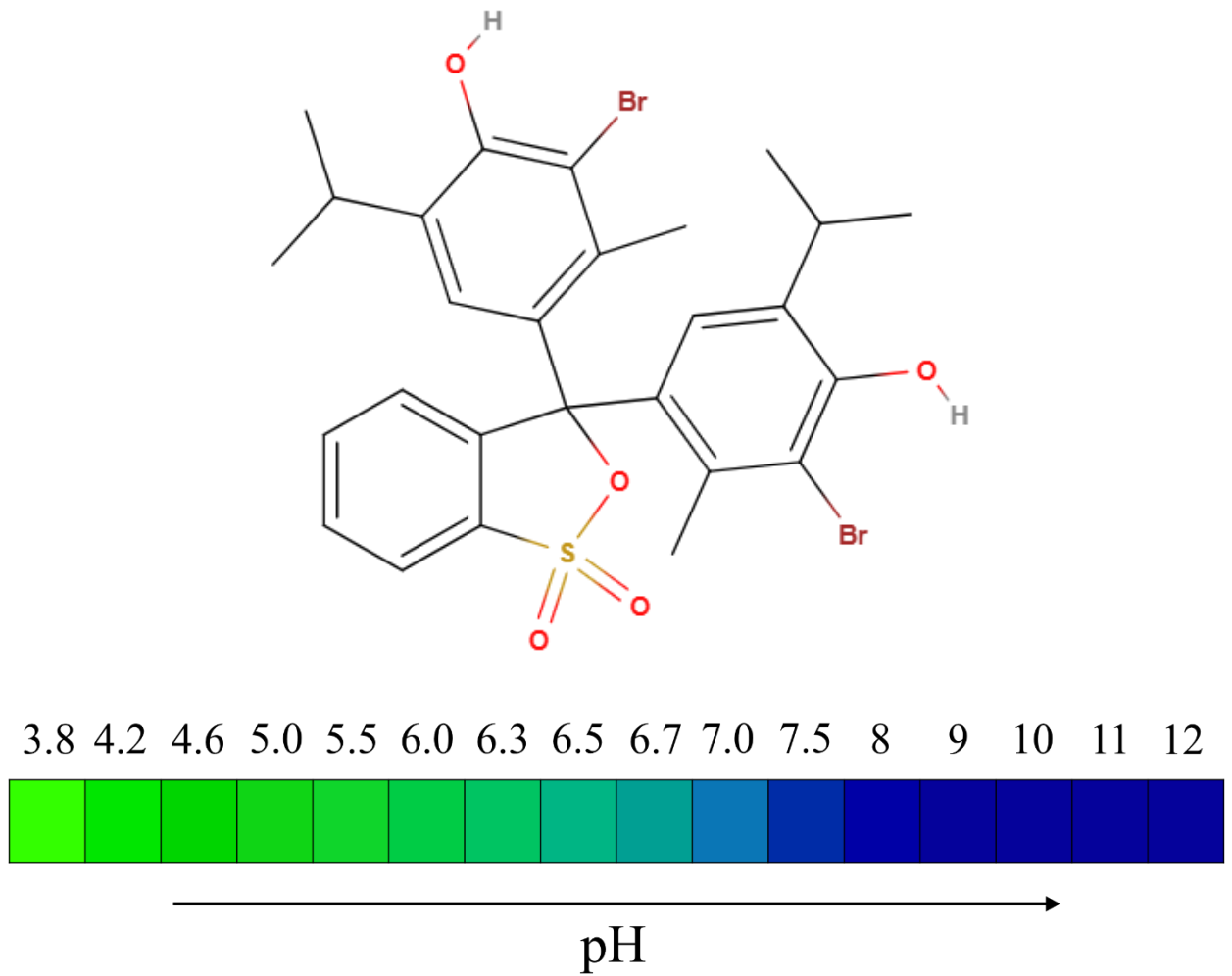


Рисунок 5.2. Структурная формула индикатора бромтимолового синего и шкала изменения окраски исследуемых растворов в зависимости от pH

Таблица 5.1. Контроль окраски в растворе $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (P3)

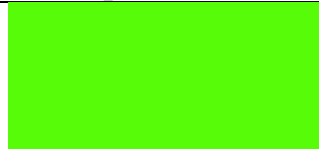


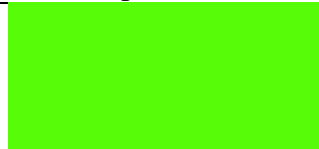
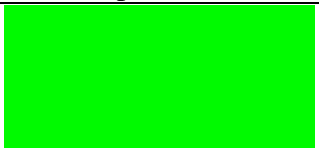

Е, мВ	До электроосаждения	Во время электроосаждения	После электроосаждения
-860			
	pH 3.8	pH 4.2	pH 4.6
-1000			
	pH 3.8	pH 4.2	pH 6.3

Таблица 5.2. Контроль окраски в растворе $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$ (P4)

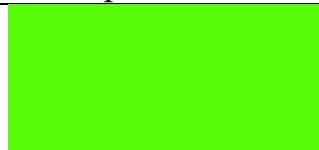
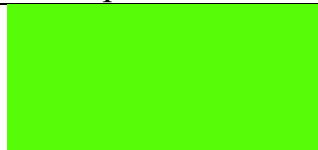
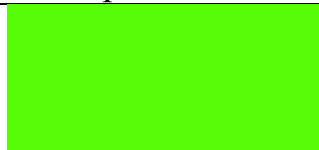
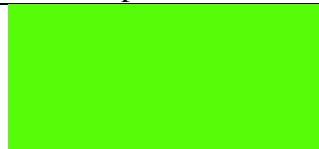


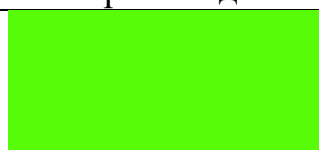
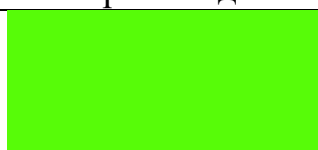
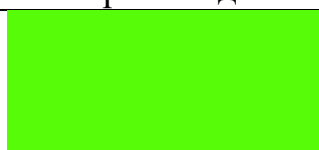



Е, мВ	До электроосаждения	Во время электроосаждения	После электроосаждения
-860			
	pH 3.8	pH 3.8	pH 3.8
-1000			
	pH 3.8	pH 4.2	pH 5.5

Таблица 5.3. Контроль окраски в растворе $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$ (P5)

Е, мВ	До электроосаждения	Во время электроосаждения	После электроосаждения
-860			
	pH 3.8	pH 3.8	pH 3.8
-1000			
	pH 3.8	pH 4.2	pH 5.5

Видно, что в растворе без глицина после окончания электроосаждения наблюдалось изменение окраски с ярко-зеленой (pH 3.8) на темно-зеленую для двух потенциалов осаждения (-860 мВ и -1000 мВ), что соответствует значениям pH 4.6 и 6.3 соответственно. Тогда как при добавлении глицина независимо от его концентрации окраска раствора менялась на темно-зеленую, отвечающую pH 5.5, только при самом отрицательном катодном потенциале -1000 мВ, что указывает на снижение добавкой глицина области подщелачивания раствора.

С помощью программы НуSS были смоделированы условия электроосаждения и построены диаграммы распределения ионного состава растворов в зависимости от времени с учетом изменения pH приэлектродного

слоя и добавления глицина. Константы устойчивости возможных комплексных соединений в исследуемых хлоридно-аммонийных растворах, в том числе содержащих глицин, используемые при расчете диаграмм распределения, приведены в таблице 5.4, реакции их образования указаны в таблице 5.5.

Таблица 5.4. Константы устойчивости комплексных соединений

Комплекс	$\lg\beta_n$	Температура, °C	Ионная сила, М	Источник
Хлоридные комплексы				
NiCl ⁺	-0.69	25	0	[149, 192]
NiCl ₂	-1.89	25	0	
[ZnCl] ⁺	-0.19	25	0	
ZnCl _{2(aq)}	0.18	25	0	
[ZnCl ₃] ⁻	-1.40	25	0	
[ZnCl ₄] ²⁻	-1.52	25	0	
HCl	-7.00	-	-	[67, 149]
Аммиакатные комплексы				
NH ₄ ⁺	9.24	-	-	[192]
[NiNH ₃] ²⁺	2.79	25-30	0.5-5.0	[30, 193, 194]
[Ni(NH ₃) ₂] ²⁺	5.03	25-30	0.5-5.0	
[Ni(NH ₃) ₃] ²⁺	6.76	25-30	0.5-5.0	
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	7.95	25-30	0.5-5.0	
[Ni(NH ₃) ₅] ²⁺	8.70	25-30	0.5-5.0	
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	8.73	25-30	0.5-5.0	
[ZnNH ₃] ²⁺	2.37	30	0.5-5.0	[67, 193]
[Zn(NH ₃) ₂] ²⁺	4.81	30	0.5-5.0	
[Zn(NH ₃) ₃] ²⁺	7.31	30	0.5-5.0	
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	9.46	30	0.5-5.0	
Глицинатные комплексы				
HGly	9.60	25	0.1	[146, 195]
[H ₂ Gly] ⁺	11.97	25	0.1	
[NiGly] ⁺	5.80	25	0.1	
NiGly ₂	10.62	25	0.1	
[NiGly ₃] ⁻	13.97	25	0.1	
[NiHGly] ²⁺	11.35	25	0.1	
[NiHGly ₂] ⁺	17.33	25	0.1	[146]
[Ni(HGly) ₂] ²⁺	24.04	25	0.1	
[Ni(OH)Gly]	-3.70	25	0.1	
[ZnGly] ⁺	5.03	25	0.15	[149]
ZnGly ₂	9.23	25	0.15	
[ZnGly ₃] ⁻	11.77	25	0.15	
[ZnHGly] ²⁺	16.07	25	0.1	[196]
[ZnHGly ₂] ⁺	17.88	25	0.1	
[Zn(HGly) ₂] ²⁺	25.81	25	0.1	
[Zn(OH)Gly]	-2.97	25	0.1	
[Zn(OH) ₂ Gly] ⁻	-15.51	25	0.1	

Комплекс	$\lg\beta_n$	Температура, °C	Ионная сила, М	Источник
$[\text{Zn}(\text{OH})\text{Gly}_2]^-$	-3.12	25	0.1	
$[\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Gly}_2]^-$	-12.65	25	0.1	
Гидроксокомплексы				
$[\text{NiOH}]^+$	-9.90	25	-	[197, 198]
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	-21.15	25	-	
$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	-29.2	25	-	
$[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$	< -44	25	-	
$[\text{Ni}_2(\text{OH})]^{3+}$	-10.6	25	-	
$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	-27.9	25	-	
$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	10.96	25	-	
$[\text{ZnOH}]^+$	-8.96	25	-	[198, 199]
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	-17.82	25	-	
$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$	-28.05	25	-	
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-40.41	25	-	
$[\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+}$	-7.9	25	-	
$[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{2-}$	-57.8	25	-	[198, 200]
$\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$	11.38	25	-	[197, 198]

Таблица 5.5. Реакции образования комплексных соединений

Комплекс	Равновесие	Источник
Хлоридные		
NiCl^+	$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NiCl}^+$	[201, 202]
NiCl_2	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NiCl}_2$	
$[\text{ZnCl}]^+$	$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{ZnCl}]^+$	[203]
$\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$	
$[\text{ZnCl}_3]^-$	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{ZnCl}_3]^-$	
$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{ZnCl}_4]^{2-}$	
HCl	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{HCl}$	[204]
Аммиакатные		
NH_4^+	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{NH}_4]^+ + \text{H}_2\text{O}$	[204]
$[\text{NiNH}_3]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{NiNH}_3]^{2+}$	[201, 205]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 5\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	
$[\text{ZnNH}_3]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{ZnNH}_3]^{2+}$	[203]
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	
Глицинатные		
HGly	$\text{H}^+ + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{HGly}$	[146, 195]
$[\text{H}_2\text{Gly}]^+$	$2\text{H}^+ + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{H}_2\text{Gly}]^+$	
$[\text{NiGly}]^+$	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}]^+$	
NiGly_2	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow \text{NiGly}_2$	
$[\text{NiGly}_3]^-$	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}_3]^-$	
$[\text{Ni}(\text{OH})\text{Gly}]$	$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{OH})\text{Gly}]$	[146]
$[\text{NiHGly}]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiHGly}]^{2+}$	

Комплекс	Равновесие	Источник
$[\text{NiHGly}_2]^+$	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiHGly}_2]^+$	
$[\text{Ni}(\text{HGly})_2]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{HGly})_2]^{2+}$	
$[\text{ZnGly}]^+$	$\text{Zn}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{ZnGly}]^+$	[206]
ZnGly_2	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow \text{ZnGly}_2$	
$[\text{ZnGly}_3]^-$	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{ZnGly}_3]^-$	
$[\text{ZnHGly}]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{ZnHGly}]^{2+}$	[196]
$[\text{ZnHGly}_2]^+$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{ZnHGly}_2]^+$	
$[\text{Zn}(\text{HGly})_2]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{HGly})_2]^{2+}$	
$[\text{Zn}(\text{OH})\text{Gly}]$	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})\text{Gly}]$	
$[\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Gly}]^-$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Gly}]^-$	
$[\text{Zn}(\text{OH})\text{Gly}_2]^-$	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})\text{Gly}_2]^-$	
$[\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Gly}_2]^-$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Gly}_2]^-$	
Гидроксокомплексы		
$[\text{NiOH}]^+$	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{NiOH}]^+ + \text{H}^+$	[197, 198]
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	
$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{OH})_3]^- + 3\text{H}^+$	
$[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}^+$	
$[\text{Ni}_2(\text{OH})]^{3+}$	$2\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ni}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	
$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	$4\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+} + 4\text{H}^+$	
$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	
$[\text{ZnOH}]^+$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{ZnOH}]^+ + \text{H}^+$	[198, 199, 203]
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	
$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_3]^- + 3\text{H}^+$	
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}^+$	
$[\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+}$	$2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	
$[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{2-}$	$2\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{2-} + 6\text{H}^+$	[198, 200]
$\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	[197, 198]

Важная особенность глицина заключается в том, что в водных растворах при pH 6 он образует биполярный ион (цвиттер-ион) за счет миграции протона карбоксильной группы к аминогруппе. В кислом растворе (pH < 7) такой ион становится основанием, акцептором протонов. В щелочной среде (pH > 7) биполярный ион оказывается кислотой, выделяя протон [145] (рис. 5.3).

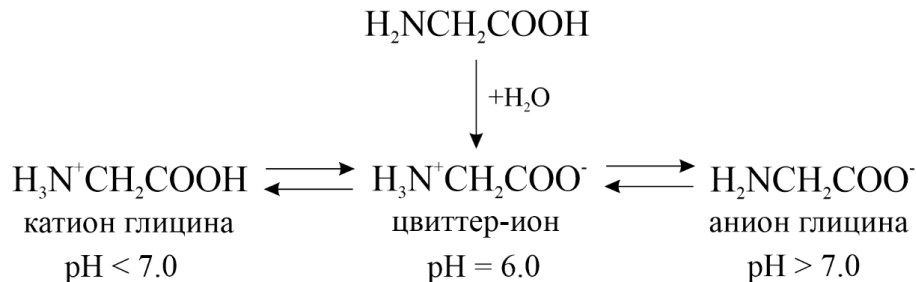


Рисунок 5.3. Формы глицина в водном растворе в зависимости от pH

Уравнения реакций образования катиона глицина (H_2Gly^+) и аниона глицина (Gly^-) можно записать следующим образом [145]:



На рис. 5.4 и 5.5 представлены рассчитанные диаграммы распределения комплексных форм глицина в хлоридно-аммонийных растворах от времени электролиза.

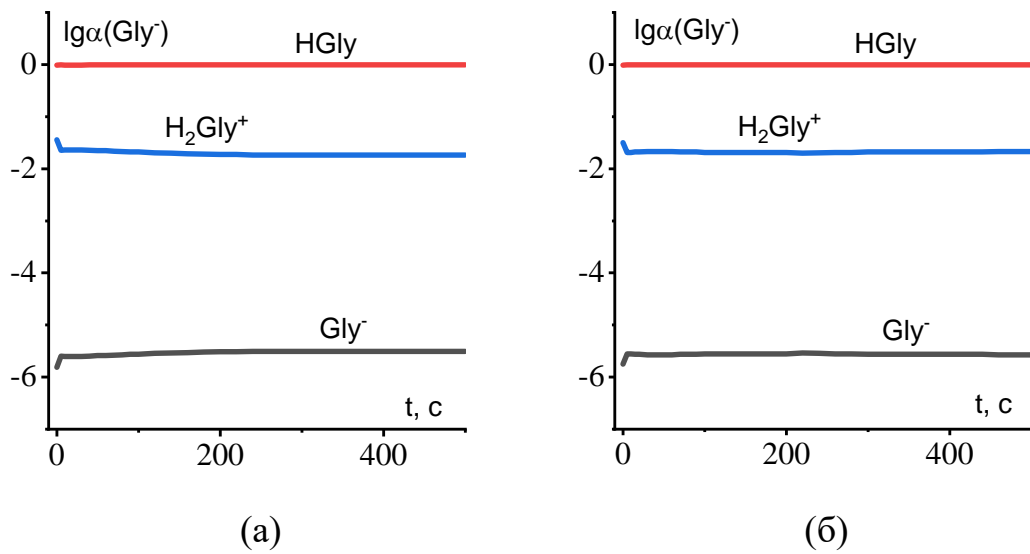


Рисунок 5.4. Изменение мольной доли форм глицина в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -860$ мВ

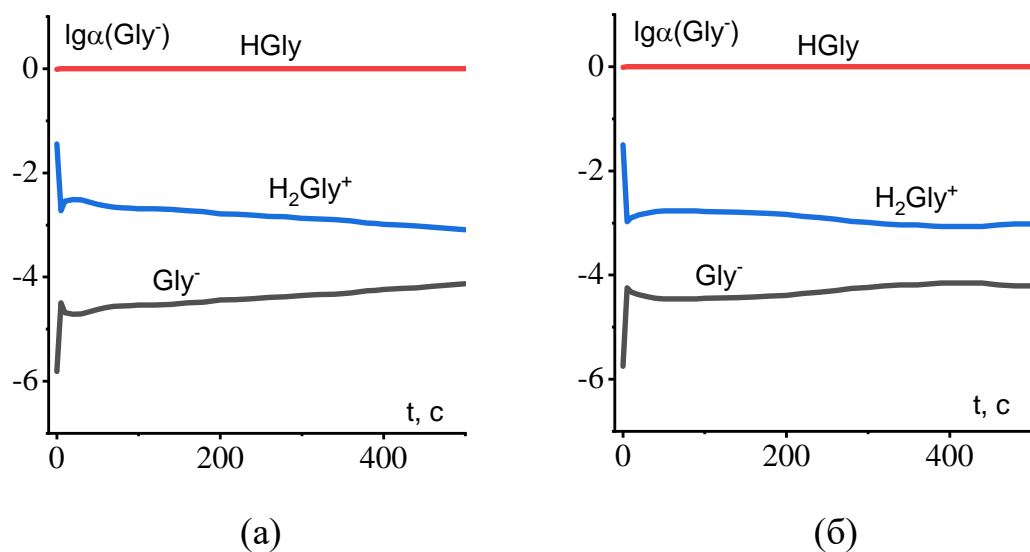


Рисунок 5.5. Изменение мольной доли форм глицина в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -1000$ мВ

Из полученных данных видно, что в исследуемой системе глицин может образовывать 3 формы: цвиттер-ион (HGly), монополярный катион глицина (H_2Gly^+), монополярный анион глицина (Gly^-), при этом биполярная форма глицина (цвиттер-ион) является преобладающей. При наименее отрицательном потенциале ($E_{\text{dep}} = -860$ мВ) доля всех Gly-ионов в растворе относительно постоянна во времени и практически не меняется при увеличении концентрации глицина (рис. 5.4). При смещении потенциала в более отрицательную область ($E_{\text{dep}} = -1000$ мВ) в растворе с концентрацией глицина 0.08 М доля свободных ионов увеличивается и растет с течением времени, в то время как доля положительно заряженных частиц уменьшается (рис. 5.5а). Введение глицина в более высокой концентрации 0.30 М позволяет поддерживать долю глицинатных форм относительно постоянной с течением времени (рис. 5.5б).

Согласно рассчитанным диаграммам распределения гидроксокомплексы как с никелем (рис. 5.6, рис. 5.7), так и с цинком (рис. 5.8, рис. 5.9) образуются во всех исследуемых растворах, что согласно механизму гидроксидного подавления может быть основной причиной аномального характера осаждения Zn,Ni-сплава. Введение глицина способствует небольшому снижению доли гидроксокомплексов никеля и существенному (на 2-3 порядка при наиболее отрицательном потенциале) уменьшению доли гидроксокомплексов цинка.

Важную роль играет обнаруженное изменение доли глицинатных комплексов цинка и никеля с течением времени. Оказалось, что в исследуемых растворах глицин образует комплексы и с никелем (рис. 5.10, рис. 5.11), и с цинком (рис. 5.12, рис. 5.13), причем глицинатные комплексы являются преобладающими. Введение глицина в более высокой концентрации 0.30 М приводит к увеличению доли комплексов как с цинком, так и с никелем и способствует поддержанию доли этих комплексов относительно постоянной даже при наиболее отрицательном потенциале.

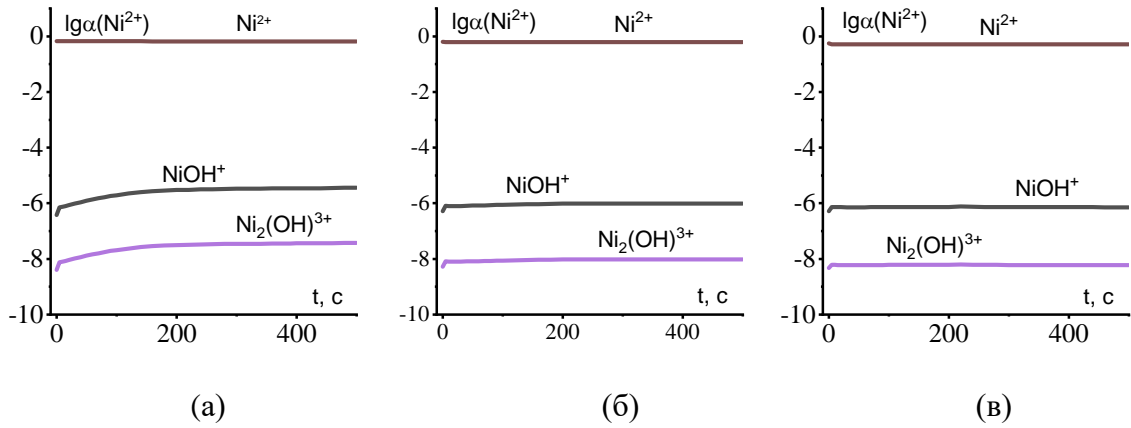


Рисунок 5.6. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, P3 (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (в), $E = -860$ мВ

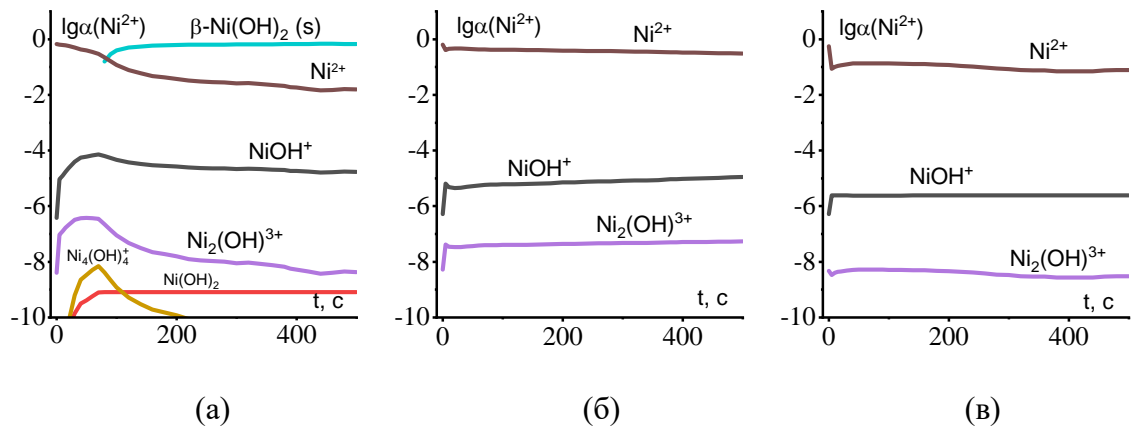


Рисунок 5.7. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, P3 (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (в), $E = -1000$ мВ

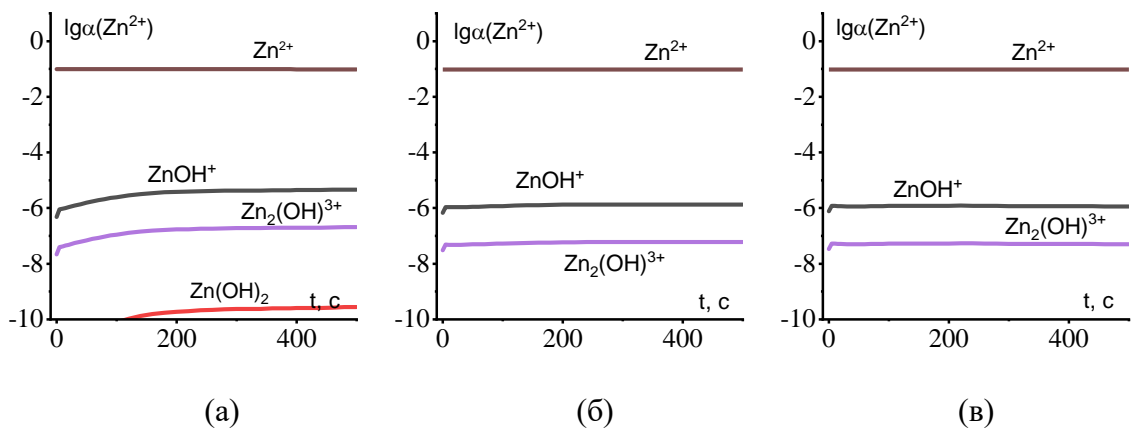


Рисунок 5.8. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, P3 (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (в), $E = -860$ мВ

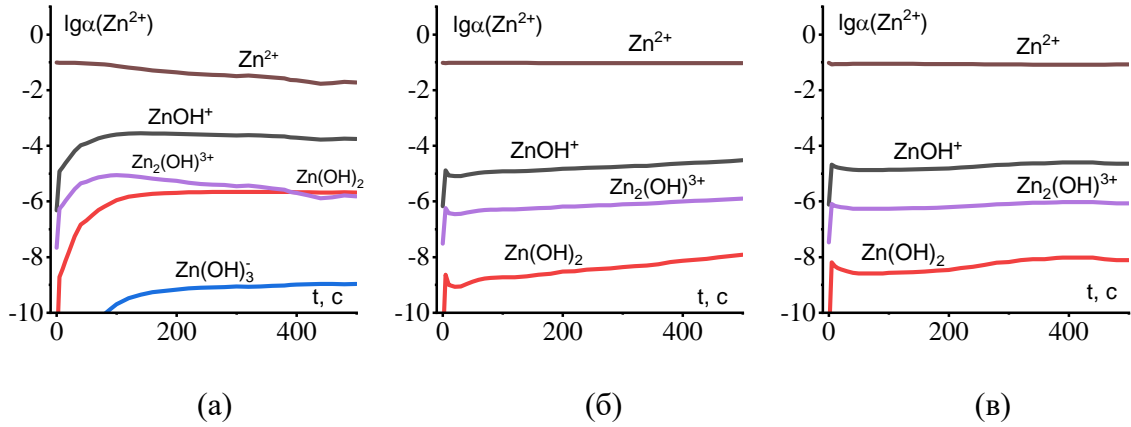


Рисунок 5.9. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, P3 (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (в), $E = -1000$ мВ

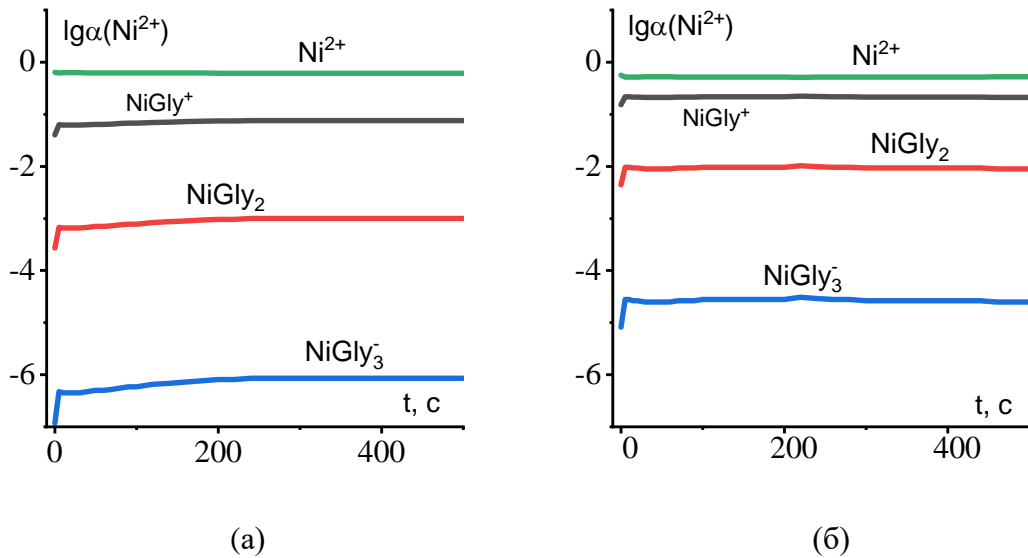


Рисунок 5.10. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -860$ мВ

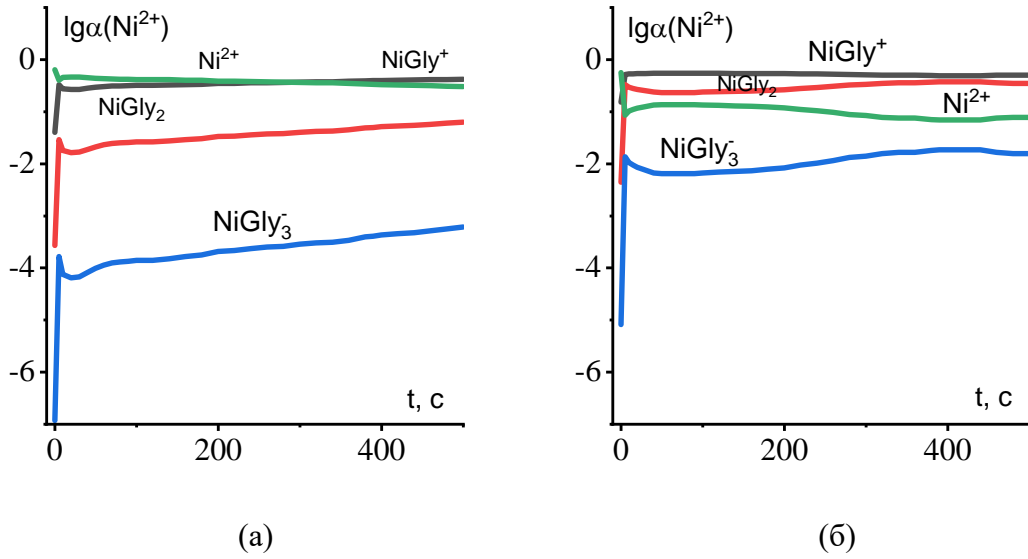


Рисунок 5.11. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -1000$ мВ

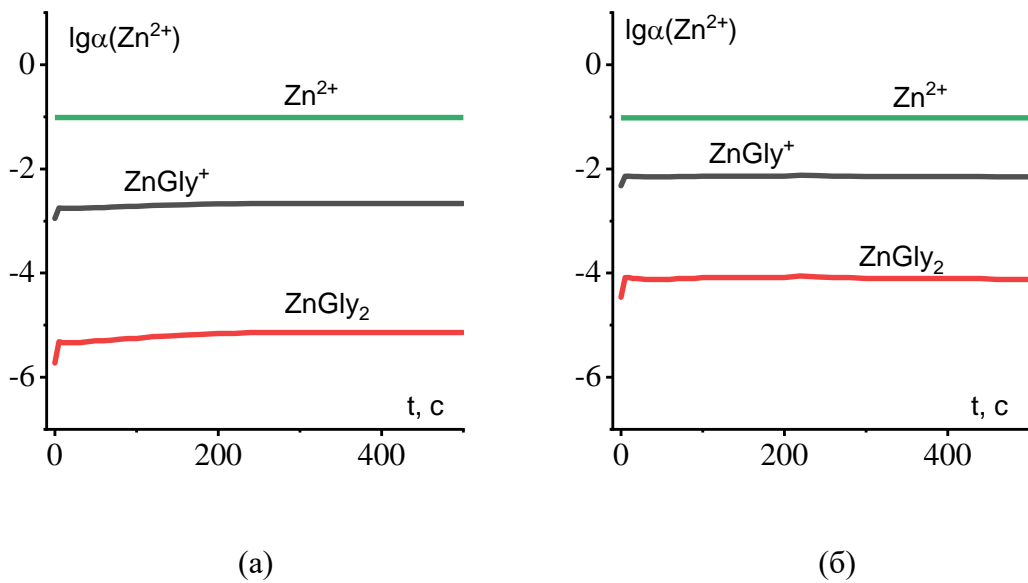


Рисунок 5.12. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -860$ мВ

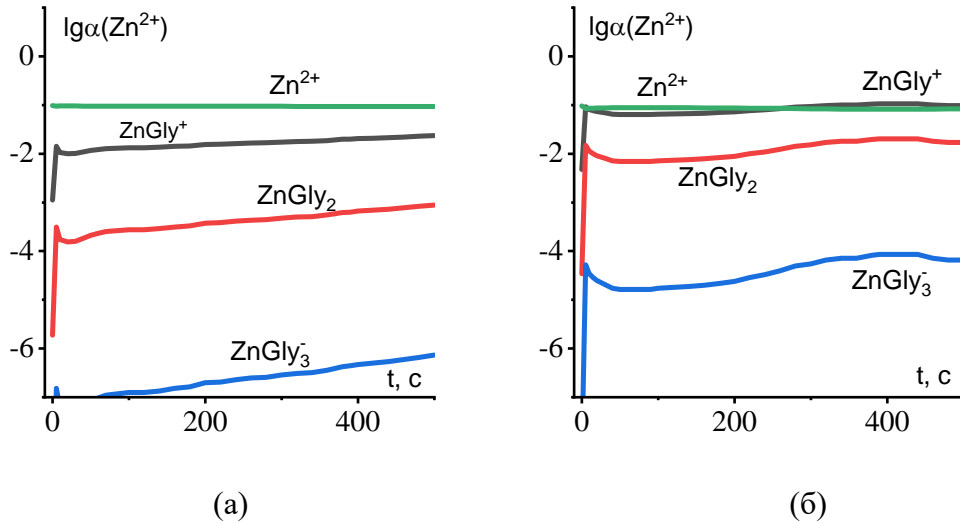


Рисунок 5.13. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly, P4}$ (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly, P5}$ (б), $E = -1000 \text{ мВ}$

В работе [146] при определении состава глицинатно-сукцинатного раствора химического никелирования были учтены также протонированные формы никеля с глицином, которые, как оказалось, играют ключевую роль в формировании Ni-покрытия. Поэтому в настоящей работе было проведено дополнительное исследование ионного состава хлоридно-аммонийно-глицинатных электролитов с учетом протонированных форм никеля и цинка с глицином.

На рис. 5.14, 5.15 показано полученное таким образом распределение гидроксокомплексов никеля в растворах без добавления глицина и с глицином 0.08 М и 0.30 М при потенциалах осаждения -860 мВ и -1000 мВ соответственно. Видно, что с учетом возможности образования протонированных комплексов введение глицина в хлоридно-аммонийный электролит осаждения в относительно небольшой концентрации 0.08 М также способствует снижению доли гидроксокомплексов никеля и поддержанию доли свободных ионов никеля относительно постоянной. Увеличение концентрации глицина до 0.30 М способствовало еще большему снижению доли гидроксокомплексов, а также уменьшению доли свободных ионов никеля в растворе.

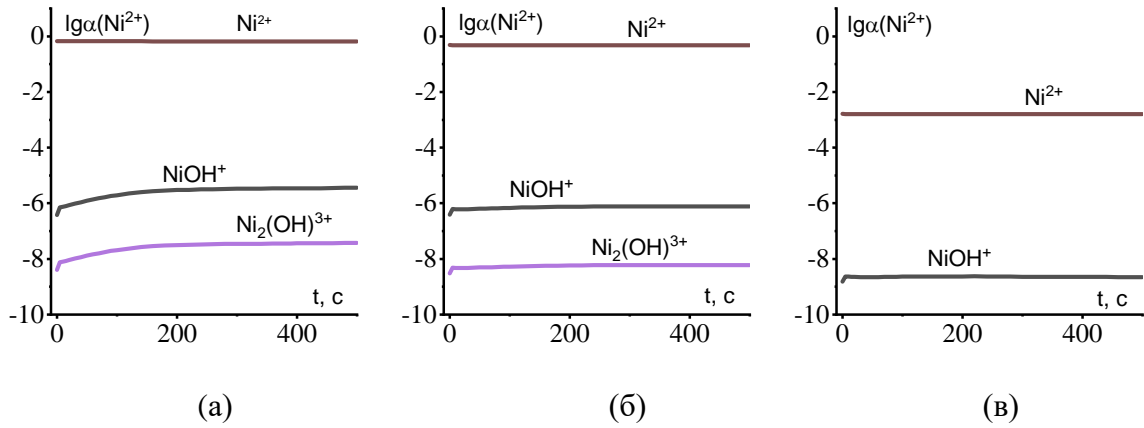


Рисунок 5.14. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, *P3* (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, *P4* (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, *P5* (в), $E = -860$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

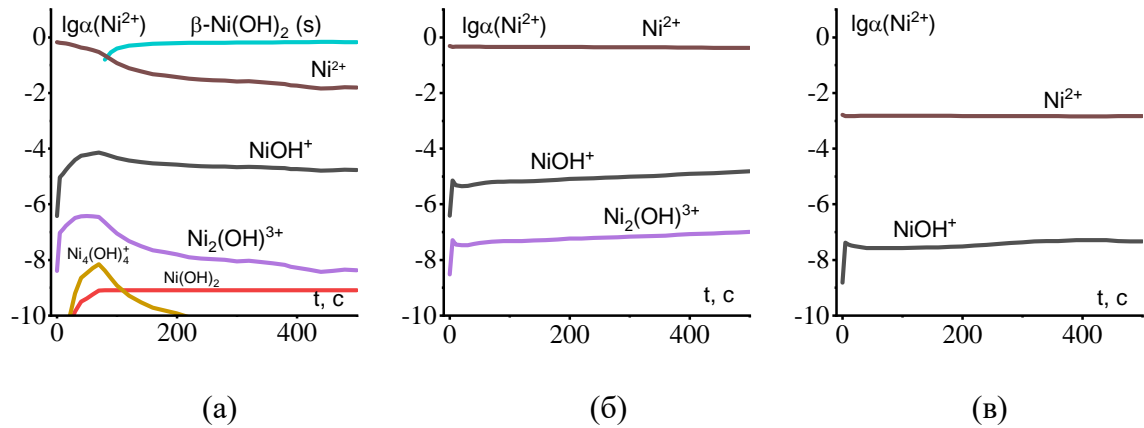


Рисунок 5.15. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, *P3* (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, *P4* (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, *P5* (в), $E = -1000$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

На рис. 5.16, 5.17 показано найденное с учетом протонированных глицинатных комплексов распределение гидроксокомплексов цинка в растворах без добавления глицина и с глицином 0.08 М и 0.30 М при потенциалах осаждения -860 мВ и -1000 мВ соответственно.

Видно, что и в данном случае введение глицина в хлоридно-аммонийный электролит осаждения способствует существенному снижению доли гидроксокомплексов цинка и свободных ионов цинка, причем с увеличением концентрации глицина этот эффект усиливается.

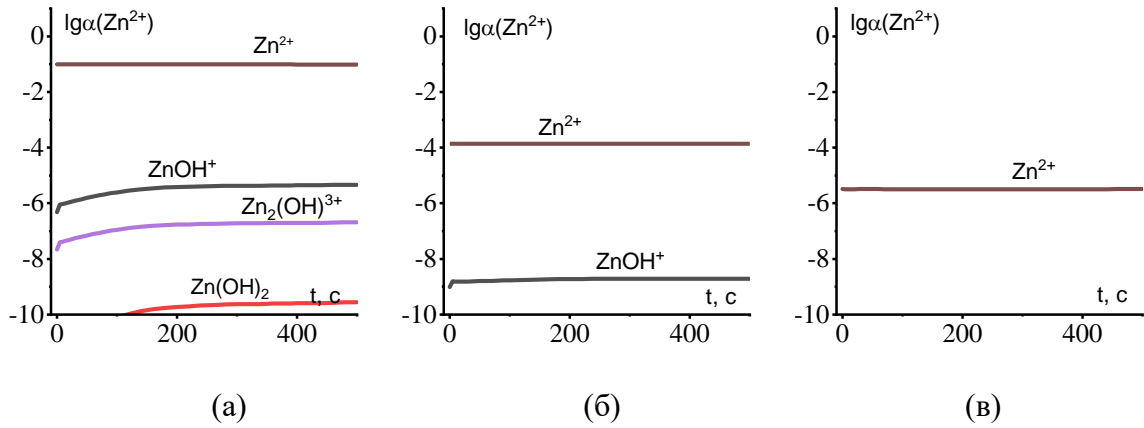


Рисунок 5.16. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, *P3* (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, *P4* (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, *P5* (в), $E = -860$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

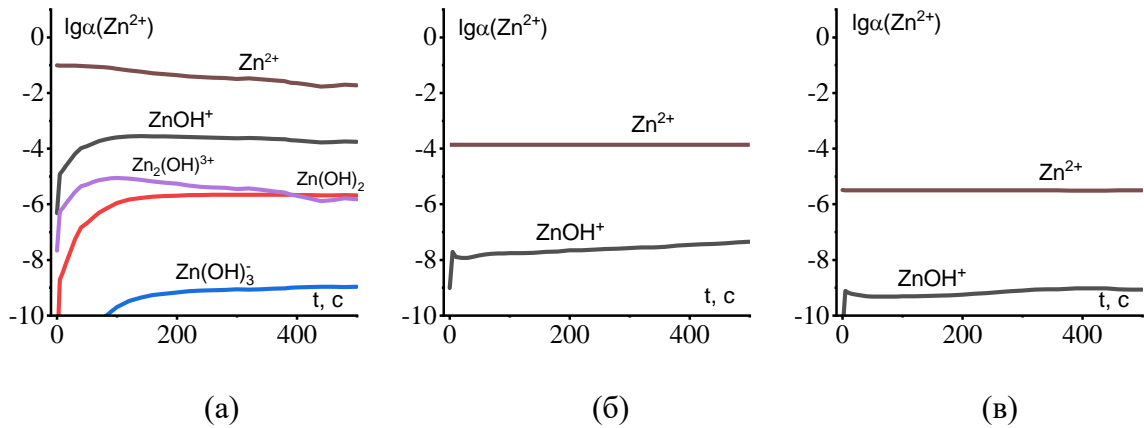


Рисунок 5.17. Изменение мольной доли гидроксокомплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, *P3* (а), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, *P4* (б), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, *P5* (в), $E = -1000$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

В целом учет протонированных комплексов никеля и цинка с глицином позволил с большей точностью выявить влияние глицина на распределение доли гидроксокомплексов цинка и никеля, а также доли свободных ионов обоих металлов.

На рис. 5.18, 5.19 показано распределение глицинатных комплексов никеля в хлоридно-аммонийных растворах с 0.08 М и 0.30 М глицина при потенциалах осаждения -860 мВ и -1000 мВ.

Видно, что в растворе с относительно небольшой концентрацией глицина 0.08 М никель находится преимущественно в свободной форме, при

этом велика также оказывается доля протонированных комплексов $[\text{Ni}(\text{HGly})_2]^{2+}$ и $[\text{NiHGly}]^{2+}$. С увеличением концентрации глицина до 0.30 М в растворе начинают преобладать протонированные комплексы никеля с глицином, в частности, комплекс $[\text{Ni}(\text{HGly})_2]^{2+}$; доля свободных ионов никеля при этом заметно снижается.

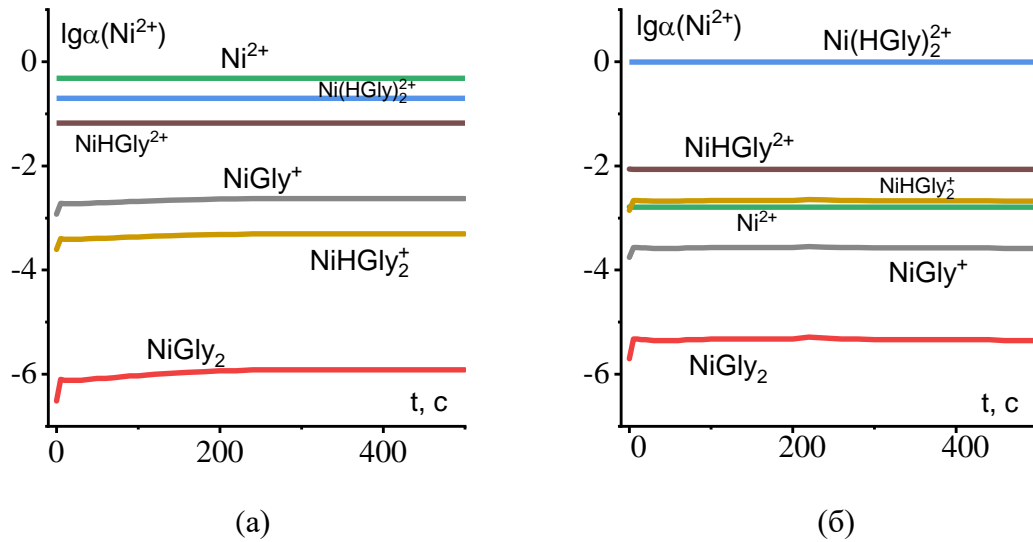


Рисунок 5.18. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -860$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

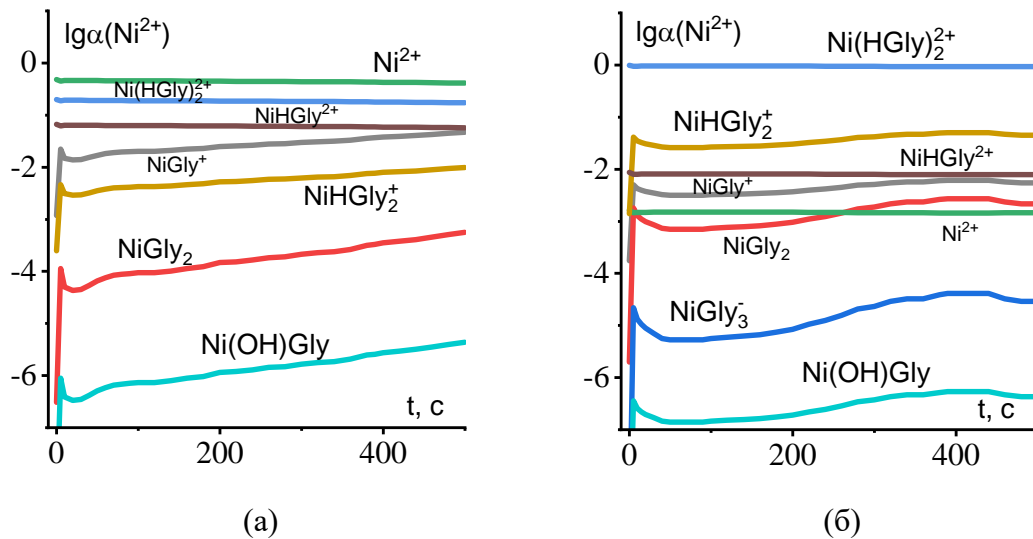


Рисунок 5.19. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Ni в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -1000$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

На рис. 5.20, 5.21 показано распределение глицинатных комплексов цинка в хлоридно-аммонийных растворах с 0.08 М и 0.30 М глицина при потенциалах осаждения -860 мВ и -1000 мВ.

Видно, что преобладающими формами в растворах с глицином являются частицы $[\text{ZnHGly}]^{2+}$. С увеличением концентрации глицина доля протонированных комплексов цинка с глицином заметно возрастает, а доля свободных ионов цинка снижается.

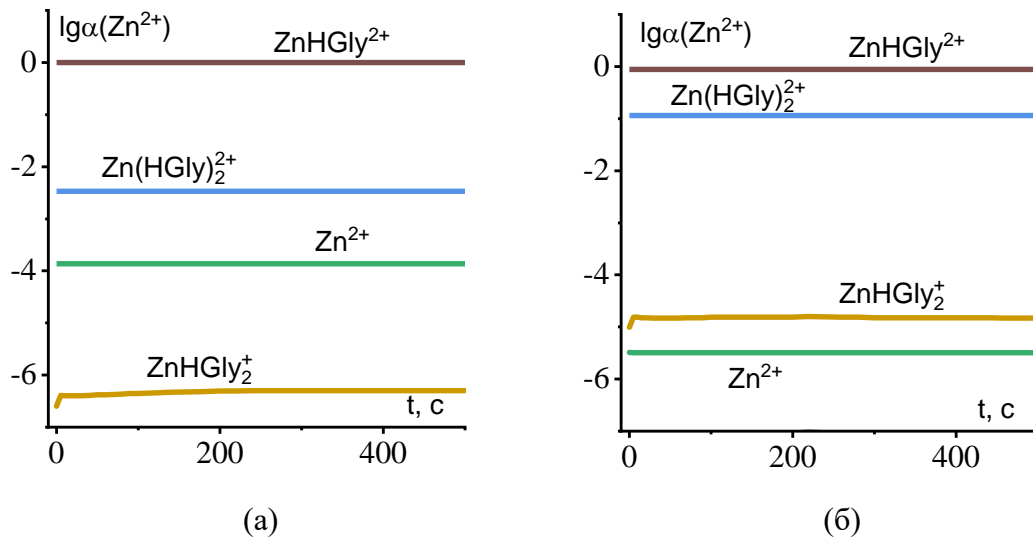


Рисунок 5.20. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -860$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

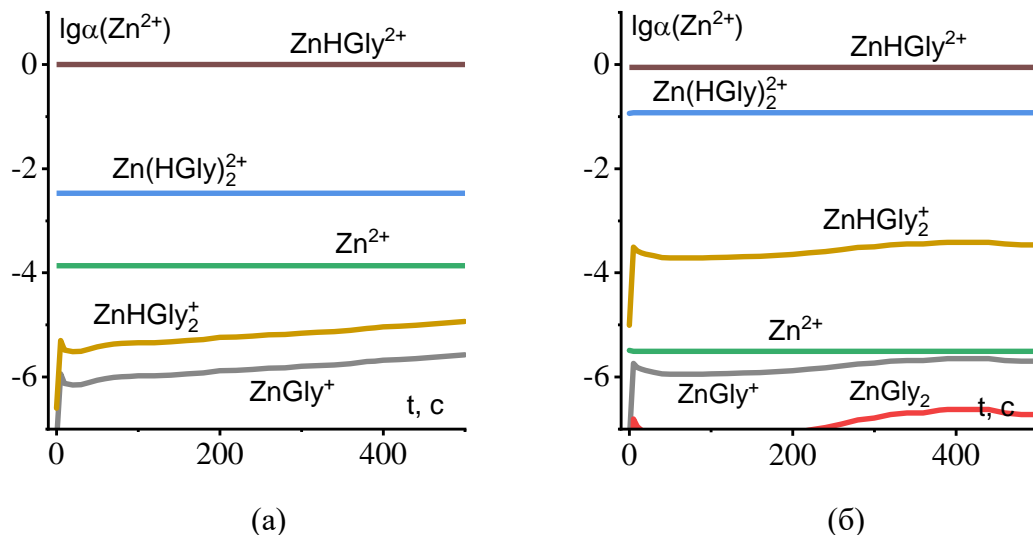


Рисунок 5.21. Изменение мольной доли глицинатных комплексов Zn в процессе электроосаждения в $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.08 M Gly}$, P4 (a), $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-0.30 M Gly}$, P5 (б), $E = -1000$ мВ (с учетом протонированных глицинатных комплексов)

Таким образом, протонированные комплексы цинка и никеля с глицином в исследуемых растворах являются преобладающими, их учет позволяет с большей точностью определить влияние глицина на механизм формирования сплавов цинк-никель.

На основании результатов хроноамперометрии, вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, а также диаграмм распределения предложена схема процессов, протекающих в исследуемых хлоридно-аммонийных и хлоридно-аммонийно-глицинатных растворах осаждения (рис. 5.22).

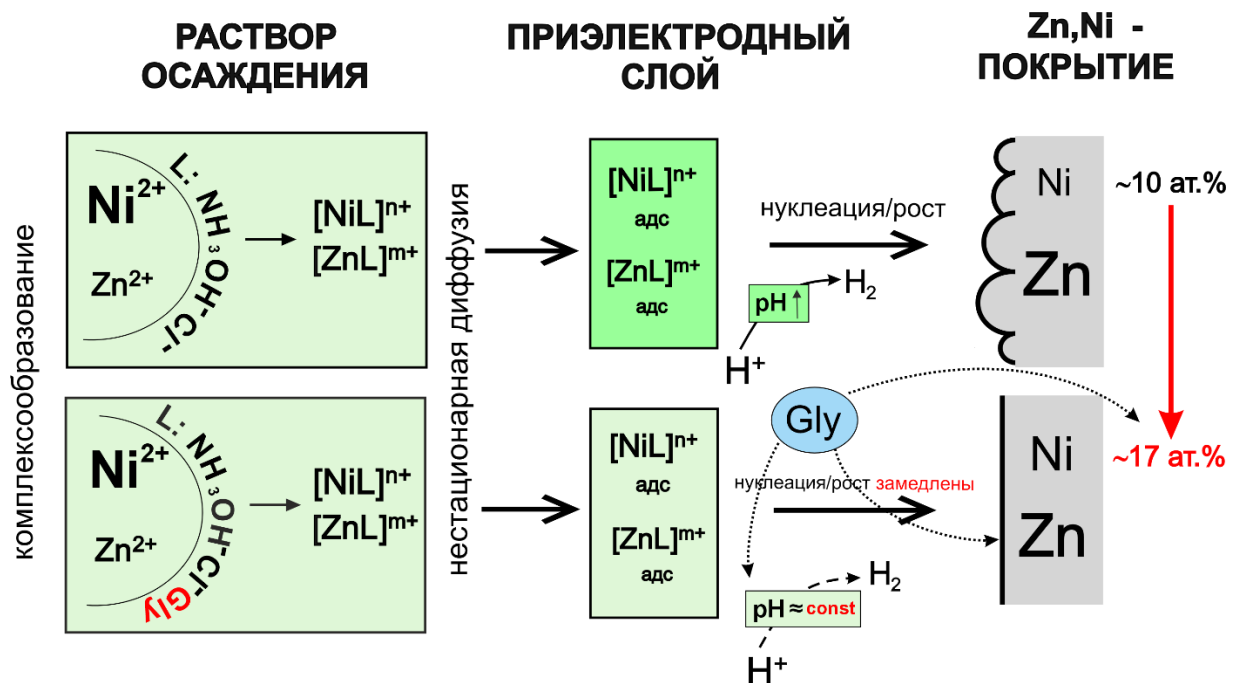


Рисунок 5.22. Схема процессов, протекающих в хлоридно-аммонийных растворах осаждения сплавов ZnNi без глицина и с его добавлением

До начала электроосаждения и в ходе электролиза в хлоридно-аммонийных электролитах без глицина и с его добавлением протекают процессы комплексообразования: свободные ионы металлов (Zn^{2+} и Ni^{2+}) в растворах образуют комплексы с лигандами NH_3 , OH^- , Cl^- , Gly . Под влиянием преимущественно нестационарной диффузии происходит доставка образующихся комплексных частиц к поверхности электрода с последующей их адсорбцией на катоде.

В ходе электролиза в хлоридно-аммонийном растворе без добавления глицина из-за повышения рН приэлектродного слоя вследствие протекания побочной реакции выделения водорода меняется комплексный состав электролитов, увеличивается доля гидроксокомплексов в растворе. Введение глицина в хлоридно-аммонийный раствор осаждения способствует поддержанию рН приэлектродного слоя относительно постоянным, что способствует снижению доли гидроксокомплексов в растворе, препятствующих разряду ионов никеля, и приводит к увеличению содержания никеля в покрытии с 10 до 17 ат. %.

В сравнении с разрядом простых ионов разряд глицинатных комплексов цинка и никеля, образующихся в хлоридно-аммонийных растворах с глицином, является замедленным, что способствует снижению скорости процессов образования и роста формирующихся зародышей металлов, что, в свою очередь, приводит к формированию более гладких и морфологически однородных цинк-никелевых покрытий.

Механизм формирования цинк-никелевых покрытий из безглицинатного хлоридно-аммонийного электролита и хлоридно-аммонийного электролита, содержащего добавку глицина, представлен на рис. 5.23.

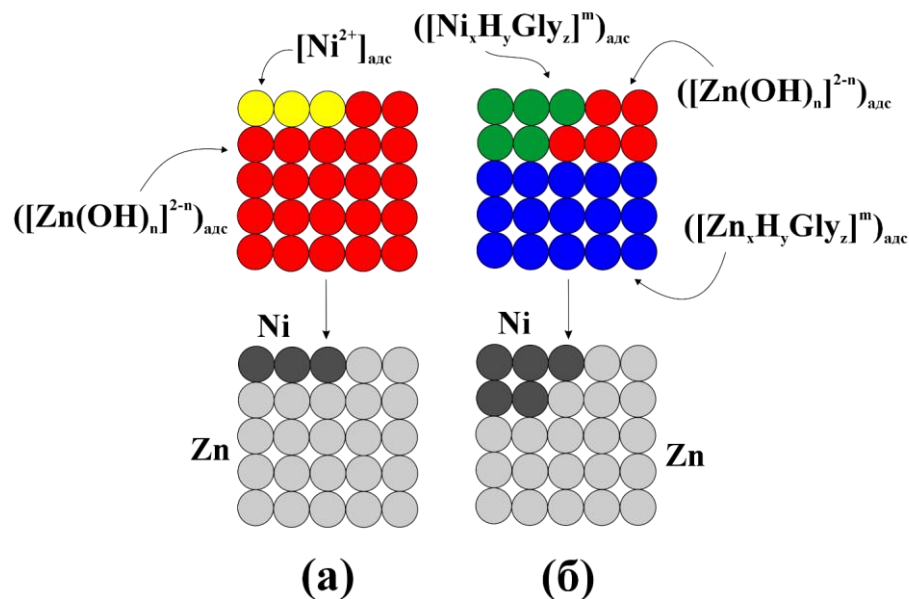


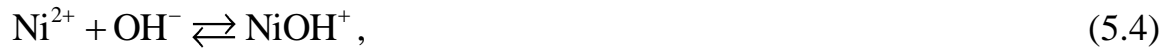
Рисунок 5.23. Механизм формирования покрытия ZnNi в исследуемых хлоридно-аммонийных электролитах без добавления глицина (а) и в его присутствии (б)

В растворе *без добавления глицина* образующиеся гидроксо-соединения цинка могут адсорбироваться на поверхности катода, тем самым блокируя активные центры разряда ионов никеля. При этом частица $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{адс}}$ может как содержать, так и не содержать лиганд (NH_3 , OH^- , Cl^-). В результате образуется сплав с преимущественным содержанием цинка (~10 ат. % Ni).

Действительно, согласно диаграммам распределения, в хлоридно-аммонийных растворах независимо от присутствия глицина преимущественной формой гидроксо-соединений никеля и цинка являются частицы NiOH^+ и ZnOH^+ . При этом из-за большей устойчивости ZnOH^+ будет преимущественно адсорбироваться на катоде, способствуя аномальному соосаждению Ni и Zn по механизму гидроксидного подавления. Образование гидроксид-ионов может происходить по реакции (5.3):



Тогда для образования и разряда частицы NiOH^+ можно записать следующие уравнения реакций:



Механизм гидроксидного подавления будет реализовываться в соответствии со следующими реакциями образования и разряда частицы ZnOH^+ :



Образование гидроксид-ионов также возможно при взаимодействии свободных ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} с молекулами воды [205]:

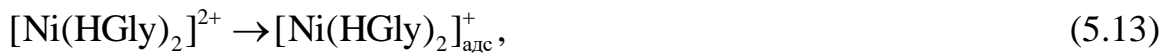


В растворах *с глицином* ионы цинка и никеля преимущественно формируют глицинатные комплексы, что снижает вероятность связывания

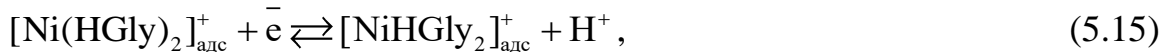
Zn^{2+} и Ni^{2+} с гидроксид-ионами OH^- . Действительно, согласно результатам расчета диаграмм распределения, с учетом протонированных глицинатных комплексов преобладающими формами ионов никеля и цинка являются $[Ni(HGly)_2]^{2+}$ и $[ZnHGly]^{2+}$:



которые могут адсорбироваться



и стадийно разряжаться на катоде:



Кроме того, присутствие глицина в растворе обеспечивает дополнительную буферизацию, поддерживая pH растворов относительно постоянным, что способствует снижению доли гидроксокомплексов, в частности гидроксида цинка, и приводит к увеличению содержания никеля в катодном покрытии до 17 ат. %.

Заключение к Главе 5

Потенциометрическое измерение pH приэлектродного слоя в хлоридно-аммонийных электролитах показало, что в процессе электролиза происходит подщелачивание раствора до значений, близких к 7 при наиболее отрицательном потенциале. Это подтверждает возможность реализации аномального осаждения Zn,Ni-сплава по механизму гидроксидного подавления, когда увеличение pH приэлектродной области в ходе реакции

выделения водорода приводит к образованию гидроксида цинка, блокирующего разряд ионов Ni^{2+} . Введение глицина в электролит осаждения Zn,Ni-сплава способствует снижению доли гидроксокомплексов цинка и никеля за счет буферизации раствора и поддержания pH на уровне значений, близких к 5.5, что объясняет выявленное рентгеноспектральным микроанализом увеличение доли никеля в покрытии.

Моделирование ионного состава исследованных хлоридно-аммонийных и глицинсодержащих растворов в зависимости от времени электролиза и с учетом изменения pH приэлектродного слоя позволило выявить дополнительное влияние глицина как комплексообразователя на механизм формирования Zn,Ni-покрытий. Вследствие формирования достаточно устойчивых протонированных глицинатных комплексов ионов цинка и никеля существенно снижается доля их гидроксокомплексов в растворе осаждения, что препятствует реализации механизма гидроксидного подавления. Соответственно происходит замедление катодного соосаждения, формируется более гладкое покрытие с относительно более высокой атомной долей никеля. Это согласуется с выявленным в рамках кинетического анализа процесса нуклеации снижением константы скорости активации центров зародышеобразования и данными сканирующей электронной микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что кинетика процесса электроосаждения цинк-никелевых сплавов для растворов без глицина и с добавлением глицина одинакова: лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, а стадия переноса заряда является необратимой. 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.

2. Найдено, что восстановление никеля в присутствии ионов цинка в хлоридно-аммонийном электролите сильно заторможено, что приводит к аномальному соосаждению металлов, которое подтверждается результатами рентгеноспектрального определения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия.

3. Разработана модифицированная 3D-диффузионная модель зародышеобразования и роста новой фазы при электроосаждении бинарного сплава, в рамках которой с учетом аномального соосаждения Zn и Ni, изменения химического состава покрытия во времени, протекания побочной реакции выделения водорода, а также вклада двойнослойных и адсорбционных эффектов с применением регрессионного анализа рассчитаны парциальные хроноамперограммы совместной электрокристаллизации никеля и цинка, а также побочного катодного процесса выделения водорода.

4. Константа скорости активации центров зародышеобразования при совместной электрокристаллизации никеля и цинка в хлоридно-аммонийных растворах 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 свидетельствует о преимущественной реализации механизма непрерывной нуклеации. 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 наблюдаемым замедлением восстановления ионов Ni^{2+} и аномальным характером соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

5. Диаграммы распределения ионных форм цинка и никеля в хлоридно-аммонийных растворах, а также данные об изменении ионного состава и pH растворов во времени показывают, что в ходе электроосаждения происходит подщелачивание приэлектродного слоя, тем самым создаются благоприятные условия для образования гидроксокомплексов цинка и никеля. Введение глицина и увеличение его концентрации в растворе способствует снижению доли гидроксокомплексов металлов и стабилизации pH раствора, что препятствует образованию труднорастворимых гидроксидов и способствует увеличению атомной доли никеля в покрытии.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. **Tinaeva A.E.** Kinetics of nucleation at the electrodeposition of zinc and nickel from ammonium chloride electrolytes / A.E. Tinaeva, O.A. Kozaderov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – V. 60, № 10. – P. 795-806.

2. Burlyayev D.V. Electrodeposition of zinc–nickel coatings from glycine-containing ammonium-chloride electrolyte / D.V. Burlyayev, **A.E. Tinaeva**, K.E. Tinaeva, O.A. Kozaderov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Т. 56, № 3. – P. 552–559.

3. Kozaderov O.A. Cathodic deposition of zinc-nickel coatings from a dilute ammonium chloride electrolyte with a high glycine concentration / O.A. Kozaderov, K.E. Tinaeva, **A.E. Tinaeva**, D.V. Burliaev // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]. – 2020. – V. 22, № 3. – P. 320-326.

4. Бурляев Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиачного электролита / Д.В. Бурляев, К.Е. Тинаева, **А.Е. Тинаева**, О.А. Козадеров // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28, № 3. – С. 4-12.

Тезисы докладов

5. **Тинаева А.Е.** Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридных электролитов [Электронный ресурс] / А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева // XXX Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов. – Москва, 27-29 октября 2020 года. – С. 16.

6. Бурляев Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиачного электролита / Д.В. Бурляев, К.Е. Тинаева, **А.Е. Тинаева**, О.А. Козадеров // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: 11-я Международная научная конференция: тезисы докладов. – Иваново, 7-11 сентября 2020 года. – С. 78.

7. Бурляев Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из аммиакатно-глицинатных растворов: роль состава электролита / Д.В. Бурляев, О.А. Козадеров, **А.Е. Тинаева**, К.Е. Тинаева // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов: 2-я Международная научная конференция памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова: тезисы докладов. – Москва, 15-16 октября 2020 года. – С. 44.

8. **Тинаева А.Е.** Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридных электролитов / А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева, Е.А. Ильина // Физическая химия – основа новых технологий и материалов: IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина: сборник тезисов. – Санкт-Петербург, 18 ноября 2020 года. – С. 162.

9. Тинаева К.Е. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридных электролитов / К.Е. Тинаева, **А.Е. Тинаева** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2020» [Электронный ресурс]: тезисы докладов. – Москва, 10-27 ноября 2020 года. – С. 1290. Режим доступа: https://lomonosov2020.chem.msu.ru/files/lomonosov2020-chemistry_BoA.pdf.

10. **Тинаева А.Е.** Коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий, электроосажденных из разбавленного аммиакатно-глицинатного электролита / А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева, Е.А. Ильина, О.А. Козадеров // Актуальные вопросы электрохимии, защиты от коррозии и экологии: материалы II Международной конференции, посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича. – Тамбов, 27-29 октября 2021 года. – С. 217-220.

11. Дюмина В.С. Ионный состав аммиачно-глицинатных электролитов осаждения сплавов цинк-никель / В.С. Дюмина, **А.Е. Тинаева**, О.А. Козадеров // Современные методы в теоретической и прикладной

электрохимии: XIII Плесская международная научная конференция: тезисы докладов. – Плес, 5-9 сентября 2022 года. – С. 72.

12. **Тинаева А.Е.** Ионный состав аммиакатно-хлоридно-глицинатных электролитов осаждения сплавов цинк-никель / А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник статей молодых ученых V Международной конференции молодых ученых. – Энгельс, 25-28 апреля 2023 года. – С. 58-62.

13. **Тинаева А.Е.** Кинетика электроосаждения цинк-никелевых сплавов из разбавленных аммиачно-хлоридных электролитов / А.Е. Тинаева // Наука будущего – наука молодых: сборник тезисов докладов участников V Международной научной конференции, VIII Всероссийского молодежного научного форума. – Орел, 20-23 сентября 2023 года. – С. 305.

14. **Тинаева А.Е.** Гетерогенное зародышеобразование при катодном осаждении цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридного электролита / А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // Электрохимия и коррозия металлов и сплавов: материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения А.Я. Шаталова и 95-летию со дня рождения И.К. Маршакова. – Воронеж, 4-5 октября 2023 года. – С. 117-119.

15. **Тинаева А.Е.** Морфология, химический и фазовый состав цинк-никелевых покрытий: роль добавки глицина / А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования: сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции. – Воронеж, 9-14 октября 2023 года. – С. 157-159.

16. **Тинаева А.Е.** Кинетика нуклеации цинка и никеля при их соосаждении из аммиачно-хлоридных электролитов / А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // Актуальные вопросы электрохимии, защиты от коррозии и экологии: материалы 3-й Международной конференции, посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И.

Вигдоровича. – Тамбов, 18-20 октября 2023 года. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

17. Козадеров О.А. Нуклеационная кинетика катодного осаждения цинка и никеля из аммиачно-хлоридного электролита / О.А. Козадеров, **А.Е. Тинаева** // Электрохимия-2023: всероссийская конференция по электрохимии с международным участием. – Москва, 23-27 октября 2023. – С. 420-421.

18. Козадеров О.А. Кинетика нуклеации при электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийных электролитов / О.А. Козадеров, **А.Е. Тинаева** // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2024: материалы X Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. – Воронеж, 23-25 сентября 2024 года. – С. 70-71.

19. Козадеров О.А. Кинетика нуклеации и роста новой фазы при катодном соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийных электролитов / О.А. Козадеров, **А.Е. Тинаева** // 11-й Международный фрумкинский симпозиум по электрохимии: сборник тезисов докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 7 томах, посвящённого 190-летию Д.И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук. Том 4. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 7-12 октября 2024 года. – С. 115.

20. Козадеров О.А. Кинетика гетерогенной нуклеации при аномальном электроосаждении сплавов цинк-никель / О.А. Козадеров, **А.Е. Тинаева** // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов: тезисы докладов III Международной конференции памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова. – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 26–27 ноября 2024. – С. 22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conrad, H. Electrodeposited Zinc-Nickel Nanocomposite Coatings / H. Conrad, T.D. Golden, edited by: Dr. S. Sivasankaran. – Nanocomposites – Recent Evolutions : IntechOpen, 2018. – Ch. 10. – 35 p.
2. Okamoto, H. Ni-Zn (Nickel-Zinc) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria. – 2003. – V. 24, № 3 – P. 280-281.
3. Micin, S. Morphological and crystallographic characteristics of electrochemically deposited ternary alloy zinc-nickel-cobalt / S. Micin [et al.] // J. of Ch. Tech. and Met. – 2016. – V. 51, № 5 – P. 556-562.
4. Sironi, L. Plating of Zn-Ni alloy from acidic electrolytes for corrosion protection : diss. Master Degree in Materials Engineering and Nanotechnology : Luigi Sironi. – Milan, Italy, 2016. – 82 p.
5. Mahmud, Z. Revisión Teórica de aleaciones obtenidas por electrodeposición de Zn con elementos del grupo del Fe: Zinc Níquel (ZnNi), Zinc Hierro (ZnFe), Zinc Cobalto (ZnCo) y Níquel Electroless (níquel depositado sin pasaje de corriente) / Z. Mahmud. – Buenos Aires, Argentina, 2016. – 29 p.
6. Volz, S.M. Evaluation of non-chromate passivations on electroplated γ -phase zinc nickel : diss. Master of Science in Materials and Engineering : S.M. Volz. – St. of Missouri, USA, 2017. – 90 p.
7. Lotfi, N. Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composite / N. Lotfi [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2018. – V. 54, № 6. – P. 1102-1140.
8. Anwar, S. Electrochemical and corrosion behavior of electrodeposited Zn, Zn-Ni alloy and Zn-Ni-TiO₂ composite coatings : diss. Doctor of Philosophy (Ph.D.) in Oil and Gas Engineering / Shams Anwar. – N.L., Canada, 2020. – 252 p.
9. Бурляев, Д.В. Цинк-никелевые сплавные покрытия: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор / Д.В. Бурляев, О.А. Козадеров, П. Волович // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23, № 1. – 13 с.

10. El Hajjami, A. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel / A. El Hajjami, M.P. Gigandet, M. De Petris-Wery // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 254, №2. – P. 480-489.
11. Fashu, S. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni (-X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2018. – V. 66, № 11. – 18 p.
12. Tafreshi, M. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn–Ni alloy coatings / M. Tafreshi, S. R. Allahkaram, H. Farhangi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 183. – 23 p.
13. Kwon, M. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings / D. Hwan Jo, S.H. Cho, H.T. Kim // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 288. – P. 163-170.
14. Abou-krissha, M.M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath / M.M. Abou-krissha // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 252. – P. 1035-1048.
15. Adudin, I.A. A study of zinc–nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte / I.A. Adudin [et al.] // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2021. – V. 10, № 2. – P. 580-591.
16. Aslund, J. Release rates and environmental impact of zinc-nickel coatings in the automotive industry / J. Aslund. – 2006. – 84 p.
17. Lambert, M.R. Corrosion mechanism of Zn-Ni alloy electrodeposited coatings / M.R. Lambert, R.G. Hart, H. E. Townsend // *SAE Technical Paper Series 831817*. – Warrendale, USA, 1983. – P. 81-87.
18. Feng, Z. Effect of additives on corrosion mechanism of nanocrystalline zinc-nickel alloys in an alkaline bath / Z. Feng [at al.] // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 91. – P. 1–47.
19. Gavrilă, M. Corrosion behavior of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel / M. Gavrilă // *Surface & Coatings Technology*. – 2000. – V. 123, № 2-3. – P. 164–172.

20. Katagiri, A. Preparation of a High Surface Area Nickel Electrode by Alloying and Dealloying in a $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$ Melt / A. Katagiri, M. Nakata // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – V. 150, № 9. – P. 585-590.
21. Hu, C.-C. Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc-nickel deposits using experimental strategies / C.-C. Hu, C.-H. Tsay, A. Bai // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 907-918.
22. Kaluzhina, S.A. Cathodic behavior of the dealloyed Ni–Zn coating in sodium hydroxide solution / S.A. Kaluzhina [et al.] // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2020. – V. 9, № 1. – P. 334-343.
23. Березин, Н.Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений : монография / Н.Б. Березин [и др.]. – Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. – 276 с.
24. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
25. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
26. Supicova, M. Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni / M. Supicova [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2006. – V. 10. – P. 61-68.
27. Turonova, T. Electrochemical processes during plating Fe powder particles by Ni and Ni/Cu coating in the fluidized bed / T. Turonova [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2001. – V. 5. – P. 502-506.
28. Djouani, R. Mechanism of electrodeposition of nickel in aqueous solution / R. Djouani, Xu Qian // *International Journal of Current Research*. – 2018. – V.10, № 1. – P. 64228-64239.
29. Orinakova, R. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys / R. Orinakova [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – V. 36, № 63. – P. 957-972.
30. Yuan, L. Cathodic process of nickel electrodeposition from ammonia–ammonium chloride solutions / L. Yuan [et al.] // *Rare Met.* – 2017. – V. 42. – P. 1061–1066.

31. Epelboin, I. Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution / I. Epelboin, R. Wiart // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – V. 118., № 10. – P. 1577-1582.
32. Epelboin, I. Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes / I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart // *J. Electroanal. Chem.* – 1981. – V. 119, № 1. – P. 61-71.
33. Wiart, R. Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy / R. Wiart // *Electrochimica Acta.* – 1990. – V. 35. – P. 1587–1593.
34. Orinakova, R. Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode / R. Orinakova [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2006. – V. 594, № 2. – P. 152-159.
35. Sorour, N. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation) / N. Sorour [et al.] // *Hydrometallurgy.* – 2017. – V. 171. – P. 320-332.
36. Epelboin, I. A study of the elementary steps of electron-transfer during the electrocrystallization of zinc / I. Epelboin [et al.] // *Electrochim. Acta* – 1975. – V. 20. – P. 603-605.
37. Lee, M.G. On the kinetic mechanism of zinc electrodeposition in the region of negative polarization resistance / M.G. Lee, Jorné, J. // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 2841–2844.
38. Березин Н.Б. Кинетика и механизм восстановления комплексов цинка / Н.Б. Березин, Т.Н. Березина, Ж.В. Межевич // *Вестник Казанского Технологического Университета.* – 2014. – Т. 17, № 23. – С. 374-379.
39. Зверева, М.В. Механизм электрохимических реакций цинкового электрода в растворах его сульфата в атмосфере водорода / М.В. Зверева, А. Л. Ротинян // *Журнал прикладной химии.* – 1966. – Т. 39, № 10. – С. 2254-2260.

40. Проскуркин, Е.В. Цинкование: Справочник. / Е.В. Проскуркин, В. А. Попович, А.Т. Мороз, под ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
41. Пчелинцева, Ю.В. Кинетические закономерности электроосаждения цинка из хлораммонийного электролита : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Пчелинцева Юлия Владимировна. – Саратов, 2004. – 20 с.
42. Plata-Torres, M. Electrochemical nucleation of zinc onto glassy carbon / M. Plata-Torres [et al.] // ECS Transactions. – 2007. – V. 3, № 21. – P. 25-33.
43. Asseli, R. Electrochemical nucleation and growth of Zn-Ni alloys from chloride citratebased electrolyte / R. Asseli [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – V. 847. – 11p.
44. Maniam, K.K. Corrosion Performance of Electrodeposited Zinc and Zinc-Alloy Coatings in Marine Environment / K.K. Maniam, S. Paul // Corrosion and materials degradation. – 2021. – V. 2. – P. 163-189.
45. Hegde, A.C. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys / A.C. Hegde, K. Venkatakrishna, N. Eliaz // Surface & Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – P. 2031–2041.
46. Fashu, S. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni (-X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2018. – 16 p.
47. Ando, S. Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys produced from sulfate solutions at high current densities / S. Ando // Mater. Trans. – 2016. – V. 57. – P. 1908–1914.
48. Lallemand, F.J. The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte / F.J. Lallemand [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2004. – V. 228. – P. 326–333.
49. Fratesi R., Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH_4Cl / R. Fratesi, G. Roventi // Journal of Applied Electrochemistry. – 1992. – V. 22. – P. 657-662.

50. Teeratanon, M. Current distribution analysis of electroplating reactors and mathematical modeling of the electroplated zinc-nickel alloy : diss. Degree of Doctor of Science in Chemical Technology : Teeratanon Manida. – Bangkok, Thailand, 2004. – 214 p.
51. Matlosz, M. Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys / M. Matlosz // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V. 140, № 8. – P. 2272-2279.
52. Vasilache, T. Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition / T. Vasilache [et al.] // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – V. 2, № 1. – P. 1-5.
53. Vasilache, V. Studies of hardness for the electrodeposited nickel from Watts baths with addition of polyvinylpyrrolidone (PVP) / V. Vasilache [et al.] // Rev. Roum. de Chim. – 2009. – V. 54, № 3. – P. 243-246.
54. Hsu, G.F. Zinc-nickel alloy plating: an alternative to Cadmium / G.F. Hsu // Plat. Surf. Finish. – 1984. – V. 71. – P. 52-55.
55. Fratesi, R. Electrodeposition of Zinc-Nickel coatings from a chloride bath containing / R. Fratesi, G. Roventi // J. Appl. Electrochem. – 1992. – V. 22. – P. 657-662.
56. Soares, M.E. Corrosion resistance of Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive / M.E. Soares, C.A. C. Souza, S.E. Kuri // Surf. Coat. Technol. – 2006. – V. 201. – P. 2953-2959.
57. Mohanty, U.S. Effect of Thiourea during Nickel Electrodeposition from Acidic Sulfate Solutions / U.S. Mohanty [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2005. – V. 36B. – P. 737-741.
58. Юсупова, Л.И. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов : выпускная квалификационная работа : Юсупова Лиана Ильдаровна. – Челябинск: ЮУрГУ, МиМТ, 2015. – 100 с.
59. Чёрная, Е.В. Закономерности электроосаждения сплава цинк-никель в аммиакатных электролитах / Е.В. Чёрная, И.Г. Бобрикова // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технический науки. – 2011. - № 5. – С. 112-115.

60. Бонд, А.М. Полярографические методы в аналитической химии / А.М. Бонд, пер. с англ. / под ред. С.И. Жданова. – М., 1983. – 328 с.
61. Гусев М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Гусев Михаил Станиславович. – Саратов, 2008. – 21 с.
62. Габидулин, В.В. Разработка электролитов с добавками углеродистых материалов для получения гальванических цинк-никелевых покрытий : выпускная квалификационная работа – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243, 2018. – 82 с.
63. Ibrahim, M.A.M. Role of glycine as a complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath / M.A.M. Ibrahim, R.M. Al Radadi // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10., № 6. – P. 4946-4971.
64. Соцкая, Н.В. Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов с различными значениями pH / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2008. – Т. 44. № 5. – С. 514-521.
65. Ibrahim, M.A.M. Improving the throwing power of acidic zinc sulphate electroplating baths / M.A.M. Ibrahim // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2000. – V. 75. – 745 p.
66. Ву Тхи Зуен Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов различного ионного состава : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Ву Тхи Зуен. – Воронеж, 2012. – 16 с.
67. Сапронова, Л.В. Электроосаждение никеля из водных растворов, содержащих аминокислоты и карбоновые кислоты : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Сапронова Людмила Викторовна. – Воронеж, 2016. – 170 с.
68. Srinivasan, R. Effect of additives on electrodeposition of nickel from acetate bath: cyclic voltammetric study / R. Srinivasan, G.N.K. Ramesh Babu // *Transactions of the Institute of Metal Finishing.* – 2013. – V. 91, № 1. – P. 52-56.

69. Rogers, G.T. The effect of potential on the reactions of coumarin in the electrodeposition of nickel / G.T. Rogers, K.J. Taylor // *Electrochim. Acta.* – 1968. – V. 13, № 1. – P. 109–117.
70. Rogers, G.T. The reactions of coumarin, cinnamyl alcohol, butynediol and propargyl alcohol at an electrode on which nickel is depositing / G.T. Rogers, K.J. Taylor // *Electrochim. Acta.* – 1966. – V. 11, № 12. – P. 1685–1696.
71. Ягниченко, Н.В. Электроосаждение и свойства покрытий никелем и цинком из кислых лактатных электролитов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.03 / Ягниченко Наталья Владленовна. – Тамбов, 2011. – 23 с.
72. Ebadi, M. Investigation of Electro-Kinetic Behavior of Cysteine on Electrodeposition of Ni Through the AC and DC Techniques / M. Ebadi [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2013. – V. 44. – P. 5096–5105.
73. Froment, M. Quelques recents progres dans les methodes d'etude du depot electrolytique du nickel / M. Froment, R. Wiart // *Electrochim. Acta.* – 1963. – V. 8. – P. 481.
74. Скибина, Л.М. Влияние высоких концентраций N-метилпирролидона на кинетику осаждения, структуру и физико-механические свойства никель-органических покрытий / Л. М. Скибина, А. И. Соколенко, Е. И. Бурдина // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2011. – Т. 47, № 5. – с. 502–507.
75. Сосновская, Н.Г. Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий / Н.Г. Сосновская [и др.] // *Известия вузов. Прикладная химия и Биотехнология.* – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 106-113.
76. Roth, C.C. The Interaction of Organic Compounds with the Surface during the Electrodeposition of Nickel / C.C. Roth, H. Leidheiser // *Journal of The Electrochemical Society.* – 1953. – V. 100, № 12. – P. 553-565.
77. Mohamed, A.E. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn–Co alloys obtained from glycinate baths / A.E. Mohamed [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2003. – V. 33, № 11. – P. 1035–1042.

78. Lantelme, F. Simulation of nucleation and growth processes. Application to nickel electrocrystallization in aqueous solution / F. Lantelme [et al.] // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. – 1999. – V. 96, № 4. – P. 685-705.
79. Перельгин, Ю.П. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / Ю.П. Перельгин [и др.] // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2008. – Т. 16, № 2. – С. 14-16.
80. Лосев, В.В. Изучение процессов ионизации и разряда ионов металлов при помощи радиоактивных индикаторов / В.В. Лосев // *Доклады АН СССР*. – 1955. – Т. 100, № 1. – С. 111-114.
81. Почкина, С.Ю. Электроосаждение сплавов цинка с никелем и кобальтом с повышенными антикоррозионными свойствами из сульфатно-глицинатных электролитов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.03 / Почкина Светлана Юрьевна. – Саратов, 2020. – 20 с.
82. Березин, Н.Б. Электрохимическое восстановление комплексов цинка из глицинатных растворов / Н.Б. Березин [и др.] // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 228-231.
83. Березин, Н.Б. Носители зарядов в электролитах для получения цинковых покрытий. Система цинк(II)-глицин-вода / Н.Б. Березин [и др.] // *Вест. Казан. технол. ун-та*. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 267-268.
84. Анисимов, М.П. Нуклеация: теория и эксперимент / М.П. Анисимов // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72, №7. – С. 664-705.
85. Yang, S. Effects of Side-Chain Polyether Additive on Zinc Electrodeposition from Ammoniacal Solution / S. Yang [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2020. – V. 15. – P. 5609 – 5622.
86. Гудин, Н.В. Роль комплексообразования и структуры катода в процессах электроосаждения некоторых металлов из растворов их соединений, содержащих алкиламины : дис. ... докт. хим. наук: 02.074. / Гудин Николай Васильевич. – Казань, 1971. – 417 с.

87. Conrad, H.A. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution / H.A. Conrad [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V. 272. – P. 50-57.
88. Muresan, L.M. Zn-Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. influence of additives / L.M. Muresan [et al.] // *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*. – 2010. – V. 1. – P. 37-43.
89. Роев, В.Г. Соосаждение цинка с никелем из глицинатных электролитов постоянным и импульсным током : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Роев Виктор Геннадьевич. – Казань, 1995. – 18 с.
90. Ченцова, Е.В. Кинетика электроосаждения сплава цинк-никель из сульфатно-глицинатного электролита / Е.В. Ченцова [и др.] // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2019. – Т. 62, № 4. – С. 128-134.
91. Сапронова, Л.В. Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // *Конденсир. среды и межфаз. границы*. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 446-452.
92. Березин, Н.Б. Состояние и поведение глицина в водных растворах. Роль глицинатных комплексов при электроосаждении металлов и сплавов / Н.Б. Березин [и др.] // *Вест. Казан. технол. ун-та*. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 355-359.
93. Шеханов, Р.Ф. Перспективные электролиты для получения гальванических сплавов цинк-никель / Р.Ф. Шеханов [и др.] // *Химия и Химическая технология*. – 2015. – Т. 58, № 1. – С. 104-106.
94. Шеханов, Р.Ф. Электроосаждение и физико-химические свойства покрытий сплавами цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов / Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов // *Электронная обработка материалов*. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 9-13.
95. Shekhanov, R.F. Electrodeposition of Zinc-Nickel alloys from Oxalate-Ammonium electrolytes / R.F. Shekhanov, S.N. Gridchin, A.V. Balmasov // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2022. – V. 96, № 6. – P. 1175-1179.

96. Шеханов, Р.Ф. Электроосаждение сплавов с содержанием металлов подгруппы железа из полилигандных электролитов : дис. ... докт. техн. наук : 05.17.03 / Шеханов Руслан Феликсович. – Иваново, 2020. – 20 с.
97. Шеханов, Р.Ф. Электроосаждение сплавов цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов / Р.Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин, А. В. Балмасов // Электрохимия. – Т. 54, № 4. – С. 408-415.
98. Anwar, S. Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths / S. Anwar, Y. Zhang, F. Khan // J. The Royal Society of Chemistry. – 2018. – V. 8. – 28861-28873.
99. Li, C. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath / C. Li [et al.] // Rare Metal Mater. Eng. – 2015. – V. 44. – P. 1561–1567.
100. Chat-Wilk, K. Codeposition of zinc with nickel from gluconate solutions / K. Chat-Wilk [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2022. – V. 26. – P. 1715–1731.
101. Kavirajwara, J.S. Role of the newly synthesized brightener in modification of surface properties of Zn-Ni alloy electrodeposited on steel substrate / J.S. Kavirajwara [et al.] // J. Electrochem. Sci. Eng. – 2019. – V. 9, № 3. – P. 175-185.
102. Nayana, K.O. Effect of ethyl vanillin on ZnNi alloy electrodeposition and its properties / K.O. Nayana, T.V. Venkatesha // Bulletin of Material Science. – 2014. – V. 37. – P. 1137-1146.
103. Eliaz, N. Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys / N. Eliaz, K. Venkatakrishna, A.C. Hegde // Surface & Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – P. 1969–1978.
104. Шестаков, М.А. Прогнозирование структуры и получение электролитических сплавов цинк-никель, цинк-кобальт с повышенными коррозионно-защитными свойствами : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Шестаков Михаил Александрович. – Тюмень, 2007. – 24 с.

105. Feng, Z. Electrochemical studies of 2-aminopyridine on nanocrystalline Zn-Ni alloy electrodeposition / Z. Feng [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 835. – P. 114-122.
106. Abbott, A.P. The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents / A.P. Abbott // *Electrochim. Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 5272–5279.
107. Feng, Z. Insight into the role and mechanism of 2,2-bipyridine as a novel additive for nano-electrodeposition of Zn-Ni alloy / Z. Feng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 765. – P. 1026-1034.
108. Oliveira, E.M. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol / E.M. de Oliveira, I.A. Carlos // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – V. 206. – P. 250-256.
109. Oliveira, E.M. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology / E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 200. – P. 5978-5985.
110. Oliveira, E.M. Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric-polyalcohol complexes / E.M. Oliveira, I.A. Carlos // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. – V. 38. – P. 1203-1210.
111. Hills, J. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates / J. Hills, D.I. Schiffrin, J. Thompson // *Electrochimica Acta*. – 1974. – V. 19, № 11. – P. 657-670.
112. Scharifker, B.R. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B.R. Scharifker, G. Hills // *Electrochimica Acta*. – 1983. – V. 28, № 7. – P. 879–889.
113. Scharifker, B. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site / B. Scharifker, J. Mostany // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – V. 177. – P. 13-23.

114. Данилов, А.И. Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях / А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, № 7. – С. 1082 – 1104.
115. Palomar-Pardave, M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition / M. Palomar-Pardave [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – P. 4736–4745.
116. Garfias-García, E. Overpotential nucleation and growth of copper onto polycrystalline and single crystal gold electrodes / E. Garfias-García [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. – P. 3102 – 3114.
117. Díaz-Morales, O. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases / O. Díaz-Morales [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17. – P. 345–351.
118. Alvarez, A.E. Electrochemically deposited palladium nanocrystals on vitreous carbon / A.E. Alvarez, D.R. Salinas // *Enpromer Costa Verde RJ Brazil, 2-nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.* – 2005. – P. 1-10.
119. Grishenkova, O.V. Model for the Nucleation and Diffusion-Controlled Growth of Binary Alloy Nuclei under Potentiostatic Conditions / O.V. Grishenkova [et al.] // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – V. 2020, № 8. – P. 914-917.
120. Сапронова, Л.В. Кинетика электрокристаллизации никеля из глицинсодержащих электролитов / Л.В. Сапронова [и др.] // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация.* – 2012. – № 2. – С. 87-91.
121. Балюева, О.И. Влияние 4-хлор-N-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил) бензолсульфонамида на электрокристаллизацию никеля / О.И. Балюева [и др.] // *Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета.* – 2019. – Т. 1, № 16. – С. 64-69.
122. Черданцев, В.Э. Изучение начальных стадий электрокристаллизации никеля в присутствии добавок гетероциклических изотиурониевых солей /

- В.Э. Черданцев [и др.] // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2019. – Т. 1, № 1. – С. 122-127.
123. Yuan, L. The Contribution of Heteroatoms in Amide Derivatives with an Identical Structure on Nickel Electrodeposits / L. Yuan [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – V. 166, № 10. – С. D381-D388.
124. Соцкая, Н.В. Кинетика нуклеации и роста зародышей никеля из электролитов, содержащих α -аланин / Н.В. Соцкая, Л.В. Сапронова, О.В. Долгих // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 26-30.
125. Гамбург, Ю.Д. Хроноамперометрическое нахождение скорости нуклеации, количества зародышей и коэффициента диффузии при электрокристаллизации / Ю.Д. Гамбург // Электрохимия. – 2023. – Т. 59, № 8. – С. 435-441.
126. Tebbakh, S. Electrochemical nucleation behaviours and properties of electrodeposited Co–Ni alloy thin films / S. Tebbakh [et al.] // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2013. – V. 91, № 1. – P. 17-23.
127. Yuan, L. Effect of Thiourea Containing Composite Additives on Nickel Electrodeposition in Ammoniacal Solution / Yuan L. [et al.] // Crystals. – 2022. – V. 12, № 43. – P. 1-10.
128. Songa, Y. Insights into electrodeposition process of nickel from ammonium chloride media with speciation analysis and in situ synchrotron radiation X-ray imaging / Y. Songa [et al.] // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 210. – С. 812-820.
129. Isaev, V.A. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Y.P. Zaykov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – V. 818. – P. 265-269.
130. Gruzjicic, D. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions / D. Gruzjicic, B. Pesic // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 51, № 13. – P. 2678-2690.

131. Amiri, M. Zinc Electrodeposition in Acetate-based Water-in-Salt Electrolyte: Experimental and Theoretical Studies / M. Amiri, D. Bélanger // *ChemElectroChem*. – 2021. – V. 8. – P. 2737–2745.
132. Minoru, T. Effect of Counter Ions in a Diallylamine-type Copolymer Additive on Via-filling by Copper Electrodeposition / T. Minoru [et al.] // *The Electrochemical Society of Japan*. – 2014. – V. 82. – P. 430-437.
133. Zhao, D. Effects of Polyoxyethylene Ether Addition on the Nucleation and Microtopography of Zinc Electrodeposited in a Neutral Electrolyte / D. Zhao [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2020. – V. 15. – P. 6991 – 7000.
134. Trejo, G. Nucleation and Growth of Zinc from Chloride Concentrated Solutions / G. Trejo [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145, № 12 – P. 4090-4097.
135. Raeissi, K. Nucleation and Growth of Zinc Electrodeposited onto Electropolished and Mechanically Polished Steel Surfaces / K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar // *Transactions of the IMF*. – 2003. – V. 81, № 6. – P. 186-189.
136. Feng, Z. Electrochemical Behaviors and Properties of Zn-Ni Alloys Obtained from Alkaline Non-Cyanide Bath Using 5,5' Dimethylhydantoin as Complexing Agent / Z. Feng [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162, № 9. – P. D412-D422.
137. Palomar-Pardave, M. Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon / M. Palomar-Pardave [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 443. – P. 125-136.
138. Соцкая, Н.В. Коррозионная стойкость химически осажденных никель-фосфорных покрытий / Н.В. Соцкая [и др.] // *Вестник ТГУ*. – 1999. – Т. 4, № 2. – С. 149-150.
139. Соцкая, Н.В. Кинетика электрохимического восстановления комплексов никеля с глицином / Соцкая Н.В. [и др.] // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология*. – 2001. - № 1. – С. 177-181.
140. Dolgikh, O.V. The Influence of Nickel Ions on the Buffer Capacity of Aqueous Solutions of Glycine / O. V. Dolgikh, Vu Tkhi Zuen, N. V. Sotskaya //

Russian Journal of Physical Chemistry A: Physical Chemistry of Solutions. – 2009. – V. 83, № 3. – P. 383-387.

141. Dolgikh, O.V. The Influence of the Nature of Background Anions on the Buffer Capacity of Glycine-Containing Electrolytes for Nickel Electroplating / O. V. Dolgikh, Vu Tkhi Zuen, N. V. Sotskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A: Physical Chemistry of Solutions. – 2009. – V. 83, № 6. – P. 939-944.

142. Sotskaya, N.V. Nickel Electroplating from Glycine Containing Baths with Different pH / N.V. Sotskaya, O.V. Dolgikh // Protection of Metals. New Substances, Materials, and Coatings. – 2008. – V. 44, № 5. – P. 479-486.

143. Yu, X. The structure evolution mechanism of electrodeposited porous Ni films on NH_4Cl concentration / X. Yu [et al.] // Applied Surface Science. – 2016. – V. 360. – P. 502-509.

144. Патент № 2015119874 Российская Федерация, МПК С23С 18/24 (2006.1), С23С 18/36 (2006.01). Способ химического никелирования алюминиевых контактных площадок перед иммерсионным золочением / Н.В. Соцкая [и др.]; заявитель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения». – заявл. 26.05.2015, опубл. 20.12.2016. – 1 с.

145. Логинова, О.Ю. Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.03 / Логинова Ольга Юрьевна. – М., 2016. – 148 с.

146. Винокуров, Е.Г. Протонированный комплекс бис-глицин никеля – эффективный прекурсор для химического осаждения сплава никель-фосфор / Е.Г. Винокуров [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 5. – С. 567-577.

147. Долгих, О.В. Электрохимические реакции в осаждении Ni-P-сплавов из глицинсодержащих электролитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Долгих Ольга Валериевна. – Воронеж, 2007. – 23 с.

148. Химическое никелирование (получение никель-фосфорных покрытий путем электрокаталитического восстановления гипофосфитом) / Ю.Д. Гамбург. – М.: РАН. 2020. – 82 с.
149. Зинченко, А.В. Новый справочник химика и технолога : справочник / А.В. Зинченко [и др.], под ред. С.А. Симоновой. – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
150. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель, пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
151. Ахметова, Т.И. Статистика в химическом анализе : методические указания и контрольные задания для самостоятельной работы / Т.И. Ахметова, И. В. Кожевникова. – Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ, 2014. – 54 с.
152. Бурляев, Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из глицин-содержащего аммиачно-хлоридного электролита / Д.В. Бурляев [и др.] // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 301-308.
153. Elkhatibi, F. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping technique / F. Elkhatibi, M. Sarret, C. Müller // J. Electroanal. Chem. – 1996. – V. 404. № 1. – P. 45.
154. Lin, Y. Electrodeposition of Ni-Zn / Y. Lin Y., J.R. Selman // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V. 140, № 5. – P. 1299.
155. Swathirajan, S. Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product / S. Swathirajan // J. Electrochem. Soc. – 1986. – V. 133, №4. – P. 671.
156. Elkhatibi, F. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys / F. Elkhatibi [et al.] // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 44. № 10. – P. 1645.
157. Hosseini, M.G. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent / M.G. Hosseini, H.

Ashassi-Sorkhabi, H.A.Y. Ghiasvand // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 2897-2904.

158. Rajagopalan, S.K. Characterization of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings as a replacement for electrodeposited Zn and Cd coatings : dis. degree of Doctor of Philosophy : Sriraman Kankoduthavanitham Rajagopalan. – Montreal: McGill University, Canada, 2012 – 221 p.

159. Baldwin, K.R. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings / K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith // *Corrosion Science*. – 1993. – V. 35, № 5-8. – P. 1267.

160. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. – С. 670.

161. Chouchane, S. Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field / S. Chouchane [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – V. 201, № 14. – P. 6212-6216.

162. Fratesi, R. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production / R. Fratesi, G. Roventi // *Surface & Coatings Technology*. – 1996. – V. 82, № 1–2. – P. 158-164.

163. Li, G.Y. Investigation of nanocrystalline zinc–nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath / G.Y. Li [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – V. 191. – P. 59-67.

164. Ghaziof, S. Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath / S. Ghaziof, W. Gao // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 311. – P. 635-642.

165. Byk, T.V. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings / Byk T.V., Tsybul'skaya L.S., Gaev'skaya T.V. // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – V. 202, № 24. – P. 5817-5823.

166. Conrad, H.A. Electrochemical Deposition of γ -Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution / H.A. Conrad, J.R. Corbett, T.D. Golden // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – V. 159, № 1. – P. C29-C32.

167. Conde, A. Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel / A. Conde, M.A. Arenas, J.J. Damborenea // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53, № 4. – P. 1489-1497.
168. Бурляев, Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита / Д.В. Бурляев [и др.] // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2020. – Т. 28, № 3. – С. 4-12.
169. Бурляев Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита / Д.В. Бурляев, К.Е. Тинаева, А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // *Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: 11-я Международная научная конференция: тезисы докладов*. – Иваново, 7-11 сентября 2020 года. – С. 78.
170. Kozaderov, O.A. Cathodic deposition of zinc-nickel coatings from a dilute ammonium chloride electrolyte with a high glycine concentration / O.A. Kozaderov [et al.] // *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]*. – 2020. – V. 22, № 3. – P. 320-326.
171. Тинаева А.Е. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридных электролитов [Электронный ресурс] / А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева // *XXX Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов*. – Москва, 27-29 октября 2020 года. – С. 16.
172. Тинаева А.Е. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридных электролитов / А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева, Е.А. Ильина // *Физическая химия – основа новых технологий и материалов: IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина: сборник тезисов*. – Санкт-Петербург, 18 ноября 2020 года. – С. 162.
173. Тинаева К.Е. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридных электролитов / К.Е. Тинаева, А.Е. Тинаева // *Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2020» [Электронный ресурс]: тезисы докладов*. – Москва, 10-27 ноября 2020

года. – С. 1290. Режим доступа:
https://lomonosov2020.chem.msu.ru/files/lomonosov2020-chemistry_BoA.pdf.

174. Тинаева А.Е. Кинетика электроосаждения цинк-никелевых сплавов из разбавленных аммиачно-хлоридных электролитов / А.Е. Тинаева // Наука будущего – наука молодых: сборник тезисов докладов участников V Международной научной конференции, VIII Всероссийского молодежного научного форума. – Орел, 20-23 сентября 2023 года. – С. 305.

175. Бурляев Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из аммиачно-глицинатных растворов: роль состава электролита / Д.В. Бурляев, О.А. Козадеров, А.Е. Тинаева, К.Е. Тинаева // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов: 2-я Международная научная конференция памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова: тезисы докладов. – Москва, 15-16 октября 2020 года. – С. 44.

176. Тинаева А.Е. Морфология, химический и фазовый состав цинк-никелевых покрытий: роль добавки глицина / А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования: сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции. – Воронеж, 9-14 октября 2023 года. – С. 157-159.

177. Tinaeva, A.E. Kinetics of Nucleation at the Electrodeposition of Zinc and Nickel from Ammonium Chloride Electrolytes / А.Е. Тинаева, О.А. Козадеров // Russ. J. Electrochem. – 2024. – V. 60, № 10. – P. 795-806.

178. Козадеров О.А. Кинетика нуклеации при электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийных электролитов / О.А. Козадеров, А.Е. Тинаева // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2024: материалы X Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. – Воронеж, 23-25 сентября 2024 года. – С. 70-71.

179. Akiyama, T. Recent Study on the Mechanism of the Electrodeposition of Iron-group Metal Alloys / T. Akiyama, H. Fukushima // *ISIJ International*. – 1992. – V. 32, № 7. – P. 787-798.
180. Scharifker, B. On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes / B. Scharifker, [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146 – P. 1005-1012.
181. Ghaziof, S. Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings / S. Ghaziof, P.A. Kilmartin, W. Gao // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – V. 755, – P. 63–70.
182. Pires, M.J.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 / M.J.M. Pires // *Portugaliae Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 34, № 5. – P. 295-308.
183. Aldana-González, J. Electrochemical nucleation and growth of Mn and Mn-Zn Alloy from leached liquors of spent alkaline batteries using a deep eutectic solvent / J. Aldana-González [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* –2019. – V. 166. – D199-D204.
184. Barreiros, P. Analysis of the electrodeposition process of Fe-Mn films from sulfate electrolytes / P. Barreiros, M. Pires // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 7, № 1. – P. 1-14.
185. Hölzle, M. The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au (111) / M. Hölzle, U. Retter, D. Kolb // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – V. 371 – P. 101-109.
186. Altimari, P. Electrodeposition of cobalt nanoparticles: an analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion-control / P. Altimari [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2019. – V. 851, 113413.
187. Manh, T.L. Iron electrodeposition from Fe(II) ions dissolved in a choline chloride: urea eutectic mixture / T.L. Manh [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165, № 16. – P. D808–D812.

188. Rezaei, M. Electrochemical investigation of electrodeposited Fe–Pd alloy thin films / M. Rezaei, M. Ghorbani, A. Dolati // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 56. – P. 483-490.
189. Козадеров О.А. Кинетика нуклеации и роста новой фазы при катодном соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийных электролитов / О.А. Козадеров, А.Е. Тинаева // 11-й Международный фрумкинский симпозиум по электрохимии: сборник тезисов докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 7 томах, посвящённого 190-летию Д.И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук. Том 4. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 7-12 октября 2024 года. – С. 115.
190. Scharifker, B. Nucleation and growth of new phases on electrode surfaces. In *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann Chapter: 4* / B. Scharifker, J. Mostany, edited by D. Pletcher [et al.]. – Eds. John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA. – 2014.
191. Patil, S.F. Diffusivity of zinc ions in aqueous alkali-metal chlorides / S.F. Patil, M. Nath // *J. Chem. Eng. Data* – 1995. – V. 40, № 1. – P. 40–42.
192. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ : справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко ; под ред. Р.А. Лидина. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2008. – 685, [3] с.
193. Никольский, Б.П. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы : справочник / Б.П. Никольский ; под общ. ред. Б.П. Никольского. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1965. – 505 с.
194. Антихович, И.В. Особенности электроосаждения никелевого покрытия из низкотемпературного ацетатно-хлоридного электролита никелирования / И.В. Антихович // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 328-333.
195. Kiss, T. Critical Survey of the Stability Constants of Complexes of Glycine [Electronic resource] / T. Kiss, I. Sovago, A. Gergely // *Pure Appl. Chem*. – 1991. – V. 63, № 4. – P. 597. – URL: <https://doi.org/10.1351/pac199163040597>.

196. Neiband, M.S. Potentiometric study of binary complexes of amino acid glycine with metal ion Zn^{2+} in aqueous solution / M.S. Neiband // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2015. – V. 6, № 11. – P. 3128-3133.
197. Brown, P.L. Hydrolysis of Metal Ions / P.L. Brown, C. Ekberg. – Eds. Wiley, 2016. – 918 p.
198. Equilibrium data [Electronic <https://equilibriumdata.github.io/hydrolysis.html>]. – URL: equilibriumdata.github.io/hydrolysis.html.
199. Powell, K.J. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $Zn^{2+} + OH^{-}$, Cl^{-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report) / K. J. Powell [et al.] // *Pure and Applied Chemistry.* – 2013. – V. 85. – P. 2249–2311.
200. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C. F. Baes and R. E. Mesmer. – Eds. Wiley, New York, 1976. – p. 293. P.L.
201. Li, J. Nickel speciation in aqueous chloride solutions / J. Li, W. Charles Cooper // *Electrochimica Acta.* – 1996. – V. 41, № 9. – P. 1549-1560.
202. Lee, M.S. Chemical Equilibria of Nickel Chloride in HCl Solution at 25 °C / M.S. Lee, S.-H. Nam // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – V. 30, № 10. – P. 2203-2206.
203. Ding, Z.-Y. Predominance diagrams for $Zn(II)-NH_3-Cl^{-}-H_2O$ system / Z.-Y. Ding [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2013. – V. 23, № 3. – P. 832-840.
204. Физико-химические основы электрохимии: Учебное пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург – 2-е изд., испр. – Долгопрудный : Изд-во «Интеллект», 2013. – 448 с.
205. Kholari, M.A.R. Nickel-based alloy corrosion in CANDU steam generators: E–pH diagrams of the $Ni-NH_3-H_2O$ and $Ni-CH_3COO^{-}-H_2O$ ternary systems / M.A.R. Kholari, H. Zebardast, E. Asselin // *Materials and Corrosion.* – 2024. – V. 75, № 4. – P. 529-542.

206. Childs, C.W. Equilibria in Solutions which contain a Metal Ion and an Amino-acid / C.W. Childs, D.D. Perrin // J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor. – 1969. – P. 1039-1044.