

На правах рукописи



ТИНАЕВА АЛИНА ЕВГЕНЬЕВНА

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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный
руководитель: доктор химических наук, доцент
Козадеров Олег Александрович

Официальные
оппоненты: **Гутерман Владимир Ефимович**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, главный научный сотрудник

Шеханов Руслан Феликсович
доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», кафедра технологии керамики и электрохимических производств, профессор

Ведущая
организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «29» января 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1 и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «__» ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент



О.Н. Хохлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 pH 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 транзиенты 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 варьруемой 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, имеющихся 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, приведены данные о количестве публикаций, апробации результатов, структуре диссертационной работы.

Первая глава содержит обзор литературы, в котором дана общая характеристика гальванических Zn,Ni-сплавов, описана кинетика электроосаждения никеля, цинка и цинк-никелевых сплавов, подробно рассмотрена роль органических веществ в этом процессе, а также приведены основные модели гетерогенной нуклеации при электроосаждении металлов и сплавов.

Во **второй главе** приводится описание объектов и методов исследования. Электроосаждение цинка, никеля и цинк-никелевых сплавов проводили из хлоридно-аммонийных водных растворов, а также глицинсодержащих электролитов ($\text{pH} = 3.5 \pm 1.3$) (табл. 1). Растворы, содержащие ионы только цинка или никеля, обозначаются как «индивидуальные растворы» соответствующих металлов, а растворы, содержащие ионы обоих металлов, – как «растворы соосаждения» или «смешанные».

Таблица 1. Состав исследуемых растворов осаждения

Обозначение	Концентрация ZnCl ₂ , М	Концентрация NiCl ₂ , М	Концентрация NH ₄ Cl, М	Концентрация глицина, 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

Для изучения общих характеристик катодного осаждения цинк-никелевых покрытий использовали метод циклической вольтамперометрии, регистрируя поляризационные кривые на Au-электроде в потенциодинамическом режиме. Кинетику осаждения и нуклеации цинка, никеля и Zn,Ni-сплавов устанавливали, используя методы линейной вольтамперометрии и хроноамперометрии. Катодные поляризационные кривые получали, сканируя потенциал от бестокового значения до -1000 мВ относительно стандартного водородного электрода (ст.в.э.) при разных скоростях сканирования V от 2 до 50 мВ/с. Потенциостатическое осаждение проводили при потенциалах E_{dep} в интервале от -860 до -1000 мВ (ст.в.э.). Выход по току цинк-никелевых покрытий определяли гравиметрическим методом. Для выявления роли глицина в кинетике осаждения цинк-никелевых покрытий, а также установления причин аномального соосаждения Zn и Ni проводили индикаторную оценку (с бромтимоловым синим) и потенциометрическое измерение (со стеклянным электродом) pH приэлектродного

слоя в ходе потенциостатического осаждения. Коррозионную стойкость электроосажденных цинк-никелевых покрытий, нанесенных на цинковый или стальной электрод (Ст3), оценивали с использованием методов коррозионного потенциала и поляризационных кривых в водном растворе NaCl (3,5 масс.%). Морфологию электроосажденных Zn,Ni-покрытий устанавливали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250, использованной для определения элементного состава покрытий с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Фазовый состав цинк-никелевых покрытий определяли методом рентгеновской дифракции на приборе ARL X'TRA Thermo Scientific. Диаграммы распределения комплексных ионов в исследуемых растворах осаждения рассчитывали в программе HySS с использованием справочных значений констант устойчивости предполагаемых ионных форм в растворе.

В третьей главе в рамках предварительного этапа исследований на примере катодного осаждения биметаллических Zn,Ni-систем из хлоридно-аммонийных растворов K1 и K2 (табл. 1), характеризующихся относительно высоким содержанием ионов никеля и цинка, определен интервал катодных потенциалов совместного осаждения цинка и никеля, в том числе в присутствии глицина. Показано, что введение $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ в раствор соосаждения не оказывает заметного влияния на фазовый состав Zn,Ni-покрытий, которые состоят преимущественно из γ -фазы, но способствует увеличению содержания никеля в покрытии (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав цинк-никелевых покрытий, скорость их коррозии в растворе NaCl (3.5 масс.%) и выход по току процесса соосаждения из концентрированных хлоридно-аммонийных растворов: K1, не содержащего глицин (числитель) и K2, содержащего добавку глицина (знаменатель)

$E_{\text{деп}}$, мВ	Атомная доля никеля, %	Выход по току, %	Плотность тока коррозии, мкА/см ²
-860	<u>9.2±0.5</u>	<u>89</u>	<u>3.9±0.2</u>
	14.1±0.5	94	2.5±0.1
-900	<u>9.2±0.5</u>	<u>86</u>	<u>2.1±0.1</u>
	12.7±0.5	94	0.9±0.1
-1000	<u>11.0±0.5</u>	<u>86</u>	<u>6.6±0.3</u>
	15.3±0.5	92	0.5±0.1

Кроме того, в присутствии глицина снижается скорость соосаждения цинка и никеля, что способствует получению более гладких (рис. 1) и коррозионно-стойких покрытий (табл. 2) по сравнению с раствором без добавления глицина.

Выявить влияние глицина на кинетику и механизм электроосаждения в концентрированном хлоридно-аммонийном растворе осаждения не удастся, поэтому для выяснения причин обнаруженных эффектов устанавливали кинетические закономерности процесса на этапе электрокристаллизации как индивидуальных металлов (цинка и никеля), так и биметаллических Zn,Ni-покрытий в более разбавленных растворах P1-P5 (составы приведены в табл. 1).

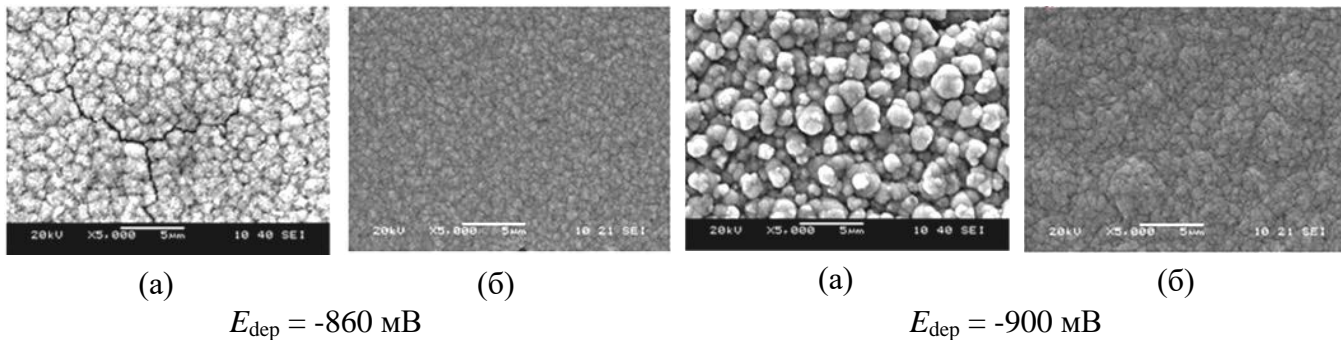


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности Zn,Ni-сплавов, полученных электроосаждением из концентрированного хлоридно-аммонийного электролита без добавки K1 (а) и с добавкой глицина K2 (б) при разных потенциалах осаждения

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что область потенциалов совместного осаждения цинка и никеля не меняется по сравнению с более концентрированными растворами: процесс становится возможным при потенциалах отрицательнее -850 мВ (рис. 2).

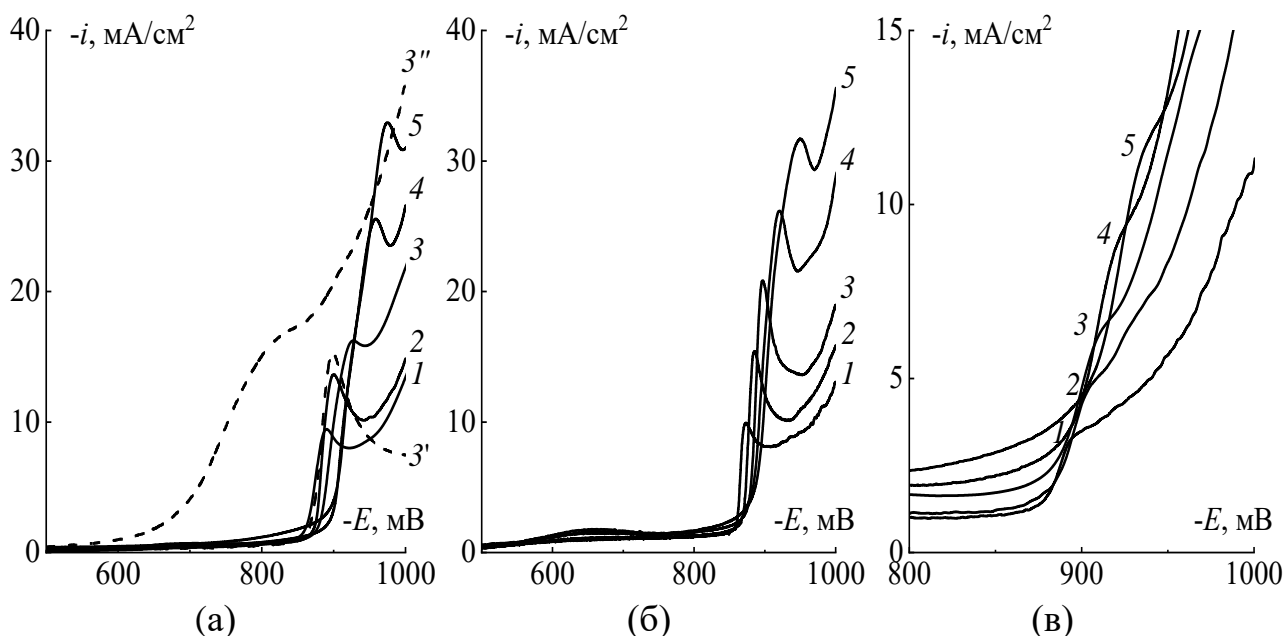


Рисунок 2. Катодные вольтамперограммы, полученные на Au-электроде в хлоридно-аммонийных растворах: (а) – P1 (3'), P2 (3''), P3(1-5), (б) – P4, (в) – P5, при разных скоростях сканирования потенциала: 2 (1), 5 (2), 10 (3,3',3''), 25 (4), 50 (5) мВ/с

При этом осаждение Ni из смешанного электролита, т.е. в присутствии ионов цинка, начинается при намного более отрицательных потенциалах. Наряду с торможением катодного осаждения никеля в смешанном электролите замедляется и реакция выделения водорода. Данные эффекты усиливаются при введении глицина в раствор, особенно в концентрации 0.30 М.

Во всех электролитах соосаждения наблюдается линейность зависимости плотности тока максимума i_m от $V^{1/2}$ (рис. 3а). При этом с добавкой 0.30 М глицина она экстраполируется в начало координат, что дополнительно подтверждает весьма низкую скорость побочной реакции выделения водорода в данном растворе. В свою очередь, потенциал максимума E_m сдвигается в отрицательную сторону при увеличении V (рис. 3б).

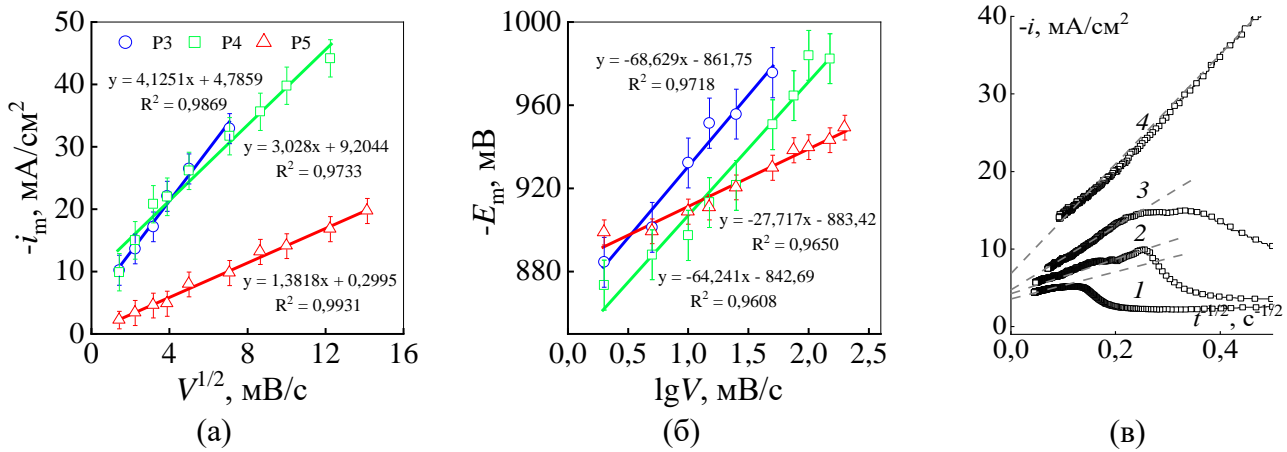


Рисунок 3. Критериальные зависимости плотности тока максимума (а) и потенциала максимума (б) от скорости сканирования потенциала в растворах P3, P4 и P5; (в) - Катодные хроноамперограммы в катодных координатах, полученные в растворе P3 при $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ.

Таким образом, данные вольтамперометрии показывают, что катодное соосаждение Zn и Ni из хлоридно-аммонийного электролита осложнено объемно-диффузионным транспортом разряжающихся ионов к поверхности электрода, а кинетическая стадия переноса заряда является необратимой. Диффузионный контроль процесса совместного осаждения цинка и никеля подтверждается и методом катодной хроноамперометрии: при относительно больших временах кривые спада тока спрямляются в катодных координатах (рис. 3в).

Независимо от потенциала осаждения на хроноамперограммах выявляется начальный участок спада тока с дальнейшим формированием максимума и выходом на стационарное значение при больших временах (рис. 4).

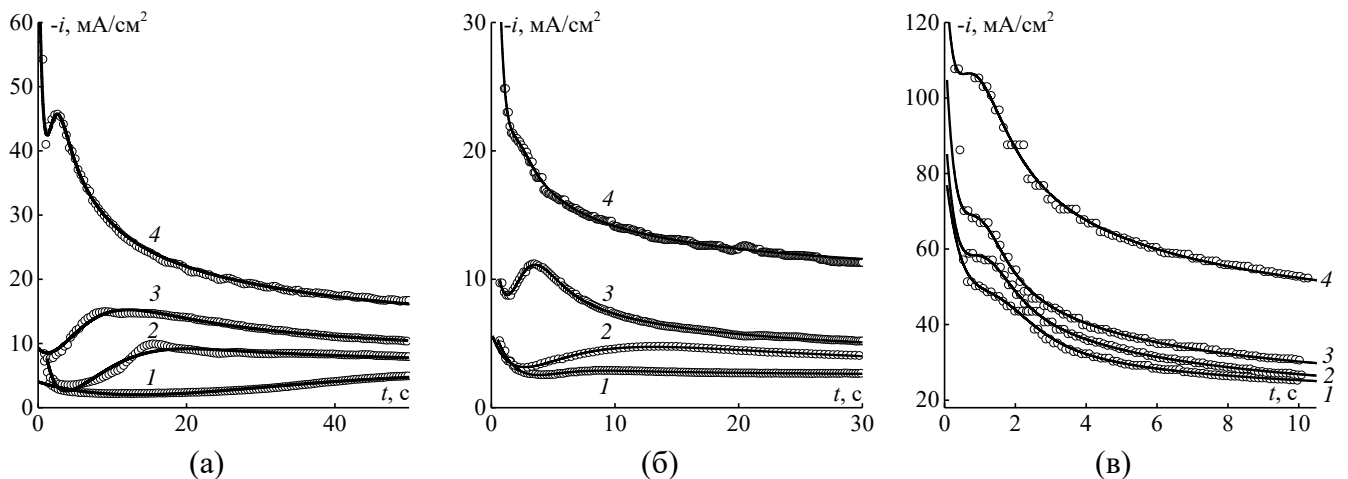


Рисунок 4. Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в растворах: (а) – P3, (б) – P1, (в) – P2 при потенциалах осаждения $E = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. Пустые маркеры O – эксперимент, сплошные линии – результат нелинейной регрессии

Наблюдаемый пик на кривой характерен для нуклеационных процессов; его высота и положение зависит от потенциала осаждения: при более отрицательных значениях максимум тока формируется при меньших временах, а его высота увеличивается.

В сравнении с осаждением цинка и никеля из индивидуальных растворов, токи их соосаждения лежат в интервале $Ni \gg Zn-Ni > Zn$, т.е. парциальная скорость процесса восстановления Ni сильно снижается в присутствии ионов цинка в электролите соосаждения. Это можно объяснить механизмом гидроксидного подавления, согласно которому увеличение pH в приэлектродном слое раствора электролита в ходе реакции выделения водорода способствует образованию гидроксида цинка, адсорбирующегося на катоде, что 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.

В четвертой главе установлена кинетика нуклеации при аномальном соосаждении цинка и никеля из кислых хлоридно-аммонийных растворов, осложненном побочным процессом выделения водорода, а также выявлено влияние глицина на механизм и основные диффузионно-кинетические параметры процесса. Аномальный характер потенциостатического катодного соосаждения никеля и цинка подтверждается данными прямого измерения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия методом РСМА. Действительно, содержание никеля в покрытии, полученном как из раствора без глицина, так и с его добавлением, ниже значения 0.67 (рис. 5), отвечающего отношению концентраций ионов Ni^{2+}/Zn^{2+} в растворе, равному двум.

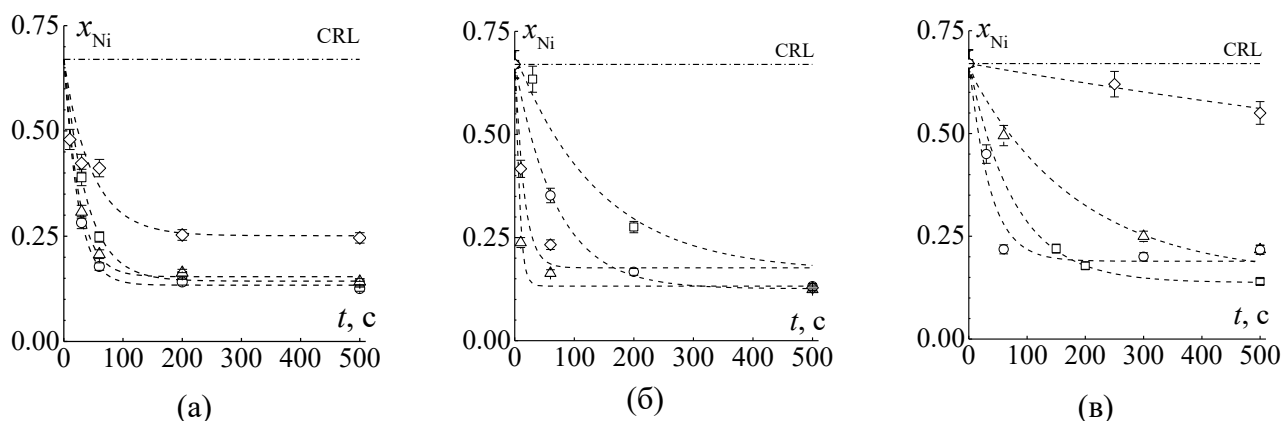


Рисунок 5. Транзиенты атомной доли никеля в покрытиях, осаждаемых из растворов: (а) – P3, (б) – P4, (в) – P5, при потенциалах $E_{dep} = -860$ (○), -880 (△), -900 (□), -1000 (◇) мВ. Пунктир – результат регрессионного анализа по формуле (1). Уровень CRL (composition reference line) соответствует атомной доле никеля в случае нормального осаждения

Изменение атомной доли никеля в гальваническом осадке во времени удалось описать аппроксимационным выражением

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

где a , b , c – параметры аппроксимации. Пониженное по сравнению с ожидаемым содержание Ni в покрытии коррелирует с результатами вольтамперо- (рис. 2) и хроноамперометрии (рис. 4), согласно которым скорость соосаждения намного ниже скорости осаждения Ni при данном E , т.е. восстановление ионов Ni^{2+} из электролита соосаждения существенно замедляется в присутствии ионов цинка.

По данным о химическом составе покрытий Zn-Ni гравиметрическим методом определили выход по току, который снижается при смещении потенциала в отрицательную сторону (табл. 2), что можно объяснить увеличением вклада реакции выделения водорода (РВВ) в общий катодный ток.

Для установления механизма и определения диффузионно-кинетических параметров нуклеации и роста зародыша с учетом аномального соосаждения, изменения атомной доли никеля в покрытии во времени и вклада РВВ проводили сопоставление опытных i, t -хроноамперограмм с теоретическими соотношениями

$$i^{\text{metal}}(t) = i_{\text{dep}}^{\text{metal}}(t) + i_{\text{PR}}^{\text{metal}}(t) + i_{\text{decay}}(t), \quad (2)$$

$$i^{\text{alloy}}(t) = i_{\text{dep}}^{\text{alloy}}(t) + i_{\text{PR}}^{\text{alloy}}(t) + i_{\text{decay}}(t). \quad (3)$$

В случае осаждения Zn и Ni из индивидуальных растворов транзистент $i^{\text{metal}}(t)$ описывали с учетом модели 3D-нуклеации¹, согласно которой

$$i_{\text{dep}}^{\text{metal}}(t) = \frac{zFD^{1/2}c^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{metal}}(t), \quad (4)$$

где $\theta^{\text{metal}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D (8\pi c^0 V_m)^{1/2} (t - [1 - \exp(-At)]/A) \right] \right\}$ – доля поверхности электрода, соответствующая площади диффузионных зон растущих 3D-кластеров осаждаемого металла, z – число электронов, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии, c^0 – концентрация иона, V_m – молярный объем осадка, N_0 – плотность центров зародышеобразования, A – константа скорости нуклеации.

При теоретическом описании хроноамперограммы Zn,Ni-покрытия за основу взята модель нуклеации/роста биметаллической фазы² при соосаждении металлов «1» и «2», в рамках которой токовый транзистент электрокристаллизации

$$i_{\text{dep}}^{\text{alloy}}(t) = \frac{FD_w c_1^0}{\pi^{1/2} D_a^{1/2} t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{alloy}}(t) \quad (5)$$

включает $\theta^{\text{alloy}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D_a^{1/2} D_w^{1/2} [8\pi c_1^0 V_m(t)]^{1/2} (t - [1 - \exp(-At)]/A) \right] \right\}$,

$$D_w = \left[z_1 D_1 + z_2 D_2 (c_2^0 / c_1^0) \right] (c_1^0 + c_2^0) / (z_1 c_1^0 + z_2 c_2^0), \quad D_a = (D_1 c_1^0 / c_2^0 + D_2) / (c_1^0 / c_2^0 + 1).$$

При этом в отличие от исходной модели, справедливой для нормального соосаждения, в данной работе молярный объем сплава V_m рассчитывали с использованием атомных долей металлов в покрытии, а также с учетом изменения его состава во времени: $V_m(t) = x_{\text{Ni}}(t) V_{\text{m,Ni}} + [1 - x_{\text{Ni}}(t)] V_{\text{m,Zn}}$. Кроме того, в работе

впервые учтен вклад РВВ в виде транзистентов³ $i_{\text{PR}}^{\text{metal}}(t) = k_{\text{PR}} F (2c^0 V_m / \pi)^{1/2} \cdot \theta^{\text{metal}}(t)$ и

$$i_{\text{PR}}^{\text{alloy}}(t) = k_{\text{PR}} F \left(2c_1^0 \left[x_{\text{Ni}}(t) V_{\text{m,Ni}} + [1 - x_{\text{Ni}}(t)] V_{\text{m,Zn}} \right] / \pi \right)^{1/2} \cdot \theta^{\text{alloy}}(t) \quad \text{для осаждения}$$

¹ 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.

² 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.

³ 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.

индивидуального металла и сплава, соответственно. Наконец, при численном сопоставлении опытных и модельных хроноамперограмм учитывали начальный спад тока, описываемый экспоненциальной функцией $i_{\text{decay}}(t) = k_1 \cdot \exp(-k_2 t)$ независимо от причин его возникновения, которыми, согласно литературным данным, могут быть протекание адсорбционных процессов, формирование монослоя или осаждение металла на подложке помимо поверхности новой фазы.

Экспериментальные транзиенты тока и расчетные хроноамперограммы, найденные по уравнениям (1)-(5), хорошо согласуются между собой (рис. 4) с коэффициентом регрессии не менее 0.98. В рамках предложенного подхода удалось получить парциальные кривые электрокристаллизации цинка и никеля из индивидуальных растворов и Zn,Ni-сплава из раствора соосаждения (рис. 6), а также диффузионно-кинетические параметры данного процесса (рис. 7).

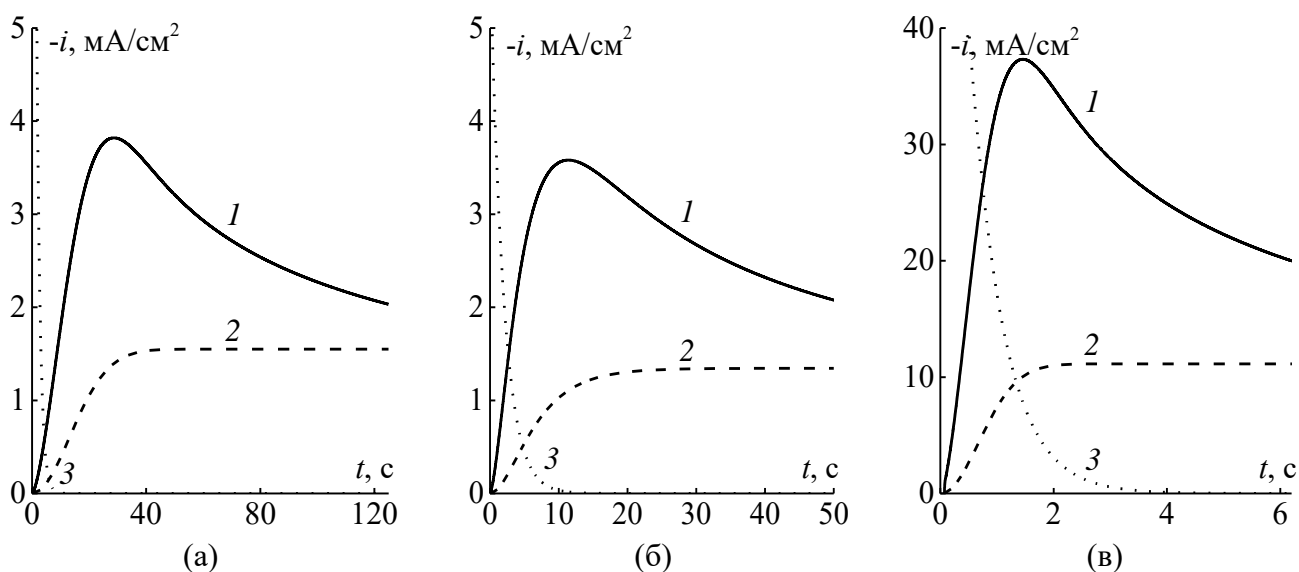


Рисунок 6. Парциальные токовые транзиенты электрокристаллизации (1), РВВ (2) и адсорбции (3), полученные по результатам регрессионного анализа опытных хроноамперограмм на Au-электроде в растворах P3 (а), P1 (б) и P2 (в) при $E_{\text{dep}} = -880$ мВ

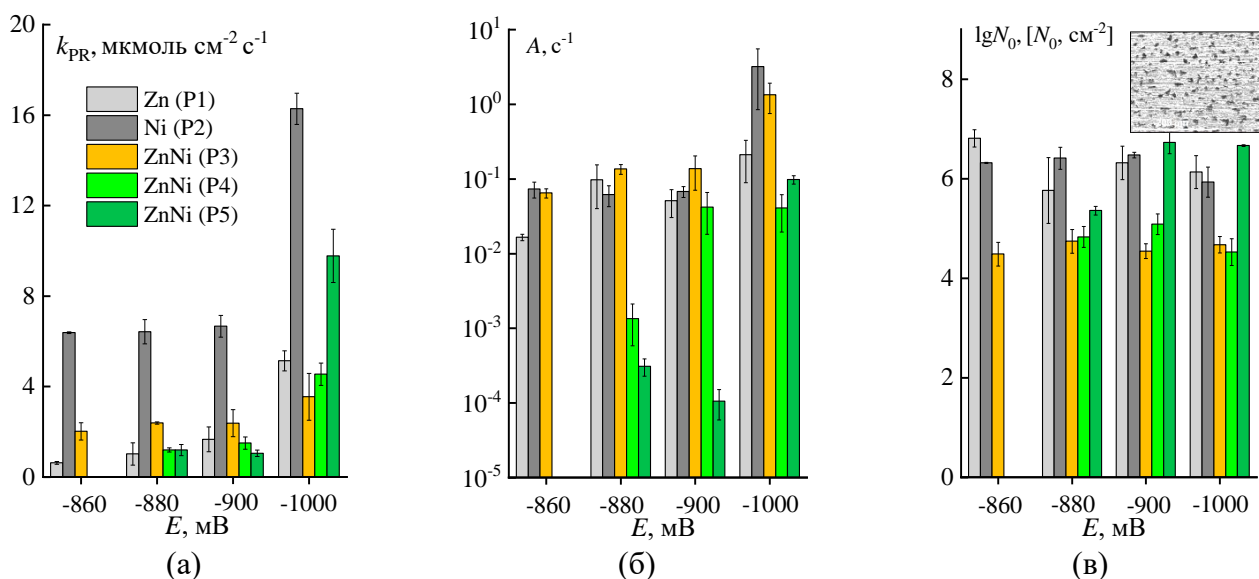


Рисунок 7. Зависимости константы скорости РВВ (а), константы скорости активации (б) и плотности центров нуклеации (в) от потенциала осаждения, найденные по результатам регрессионного анализа опытных хроноамперограмм в растворах P1-P5

Анализ парциальных кривых для реакции выделения водорода (рис. 6) и значений констант скорости РВВ k_{PR} (рис. 7а) показывает, что скорость данного побочного процесса близка для цинка и покрытий Zn-Ni и, как и следовало ожидать, невелика по сравнению с каталитически активным никелем.

Константа скорости нуклеации A возрастает при смещении потенциала осаждения в катодную сторону и в отсутствие глицина почти не изменяется при переходе от одной металлической системы к другой (рис. 7б), не превышая 3 с^{-1} , что позволяет сделать вывод о преимущественной реализации механизма непрерывной активации потенциальных центров зародышеобразования при соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

Плотность центров зародышеобразования N_0 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 (рис. 7в), что коррелирует с замедлением восстановления ионов Ni^{2+} и аномальным характером соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита. Следует отметить, что оценка N_0 по данным СЭМ, полученным в период формирования кластеров новой фазы, приводит к значениям, согласующимся с результатами регрессионного анализа опытных хроноамперограмм.

Введение глицина в раствор соосаждения не изменяет тип активации центров зародышеобразования, который остается непрерывным, однако в присутствии глицина и с ростом его концентрации существенно снижается скорость процессов нуклеации/роста при соосаждении Zn и Ni (рис. 8).

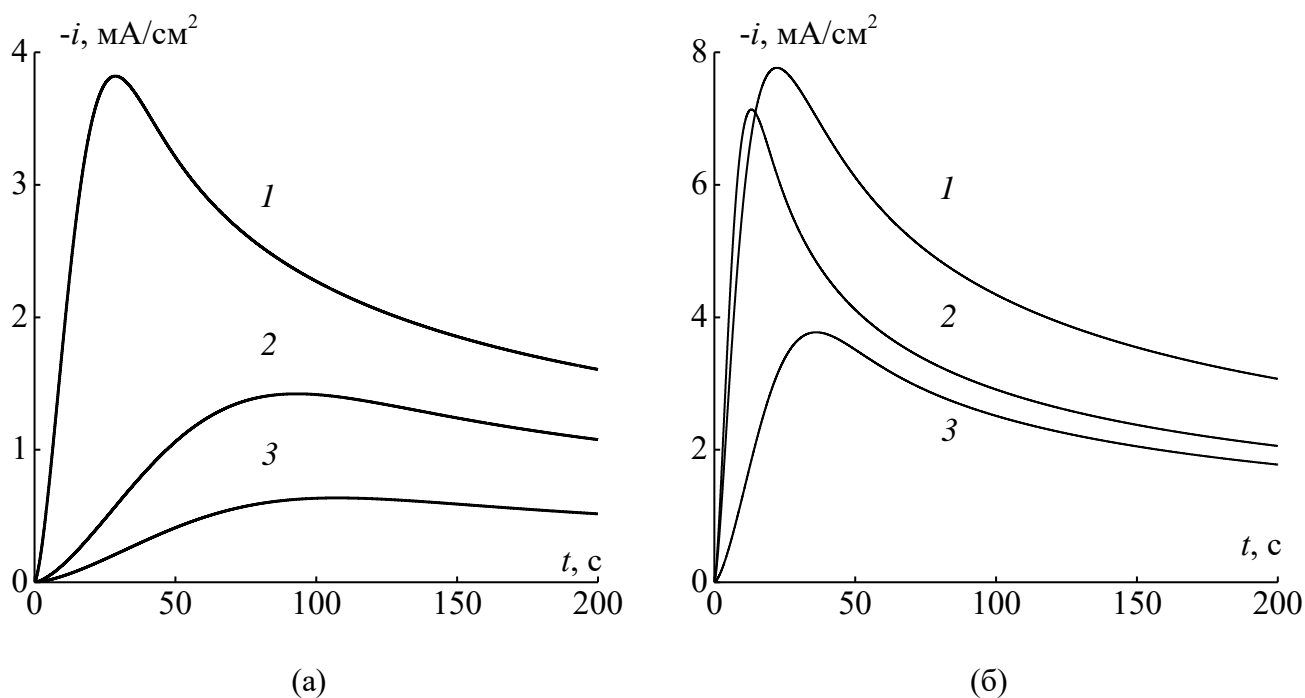


Рисунок 8. Парциальные токовые транзисты электрокристаллизации при соосаждении Zn и Ni, полученные по результатам регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде в растворах P3 (1), P4 (2) и P5 (3) при $E_{dep} = -880$ (а) и -900 (б) мВ

Кроме того, уменьшается константа скорости активации центров зародышеобразования (рис. 7б) и увеличивается их плотность N_0 : при потенциалах осаждения положительнее -1000 мВ – для раствора с 0.08 М глицина, и независимо от катодного потенциала – для раствора с 0.30 М глицина, при этом максимальные значения N_0 достигаются в таком растворе при наиболее отрицательных потенциалах ($E_{\text{dep}} = -900, -1000$ мВ) и сопоставимы со значениями N_0 индивидуальных металлов (рис. 7в).

В пятой главе 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. Оказалось, что в процессе электролиза в отсутствие глицина происходит заметное увеличение рН раствора до значений, близких к 7 при наиболее отрицательном потенциале (рис. 9). Это подтверждает возможность реализации аномального осаждения Zn,Ni-сплава по механизму гидроксидного подавления, когда подщелачивание приэлектродной области в ходе реакции выделения водорода приводит к образованию гидроксида цинка, блокирующего разряд ионов Ni^{2+} .

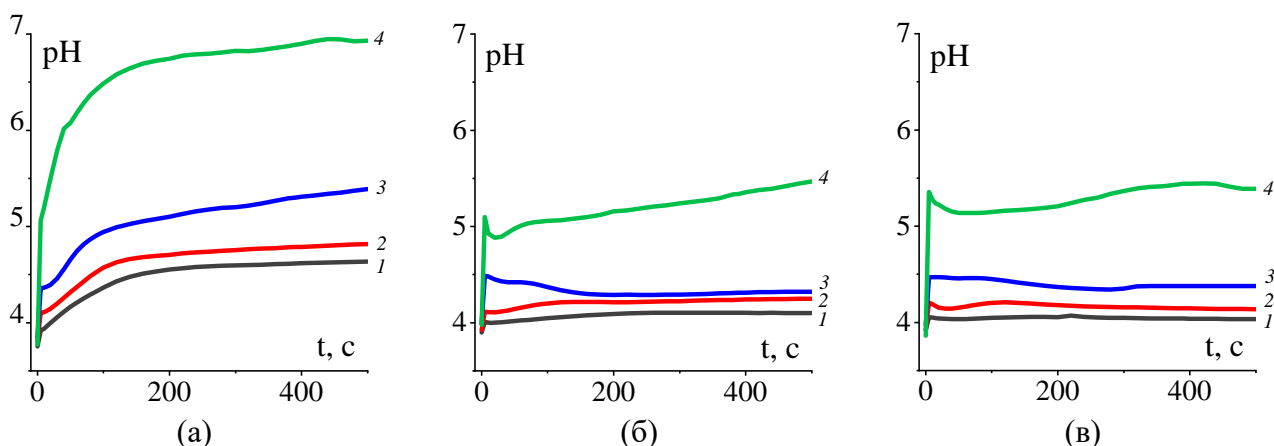


Рисунок 9. Измерение рН приэлектродного слоя в растворах P3 (а), P4 (б), P5 (в) при потенциалах $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ

Введение глицина в электролит соосаждения способствует поддержанию рН на уровне заметно более низких значений (рис. 9).

Моделирование ионного состава исследованных растворов с учетом рН приэлектродного слоя позволило выявить дополнительное (наряду с буферным действием) влияние глицина как комплексообразователя на механизм формирования и аномальное осаждение Zn,Ni-покрытий.

Расчет показал, что введение глицина в раствор соосаждения приводит к заметному снижению доли гидроксидных комплексов (рис. 10 и 11), вследствие чего снижается вероятность реализации механизма гидроксидного подавления и затрудняется аномальное соосаждения никеля и цинка, поэтому растет атомная доля никеля в сплаве (табл. 2, рис 5).

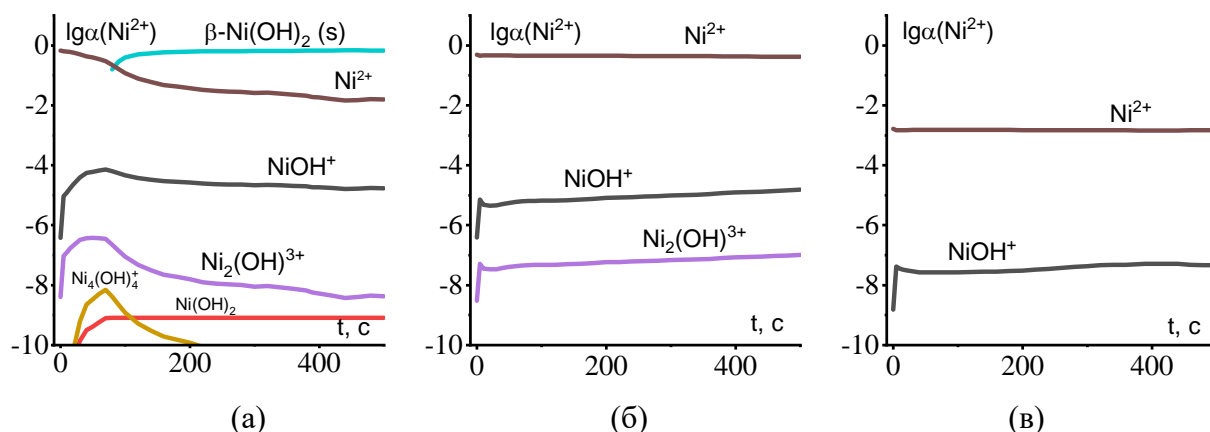


Рисунок 10. Изменение мольной доли гидроксокомплексов ионов Ni^{2+} в процессе электроосаждения в растворах P3 (а), P4 (б), P5 (в) при $E_{\text{dep}} = -1000$ мВ (с учетом образования протонированных глицинатных комплексов)

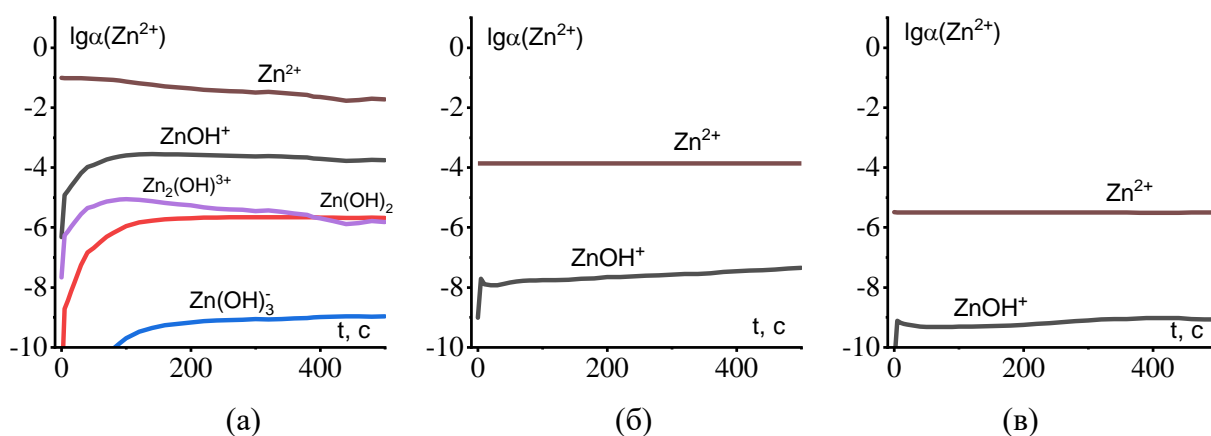


Рисунок 11. Изменение мольной доли гидроксокомплексов ионов Zn^{2+} в процессе электроосаждения в растворах P3 (а), P4 (б), P5 (в) при $E_{\text{dep}} = -1000$ мВ (с учетом образования протонированных глицинатных комплексов)

Уменьшение доли гидроксокомплексов обусловлено, прежде всего, образованием более устойчивых глицинатных комплексов ионов цинка и никеля (рис. 12 и 13); преобладающими в исследуемых растворах, вероятно, являются протонированные комплексы цинка и никеля с глицином.

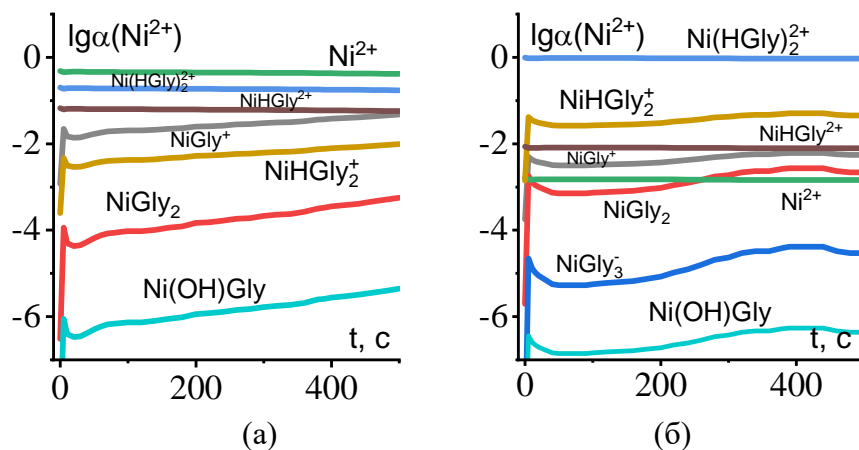


Рисунок 12. Изменение мольной доли глицинатных комплексов ионов Ni^{2+} в процессе электроосаждения в растворах P4 (а) и P5 (б) при $E_{\text{dep}} = -1000$ мВ (с учетом образования протонированных глицинатных комплексов)

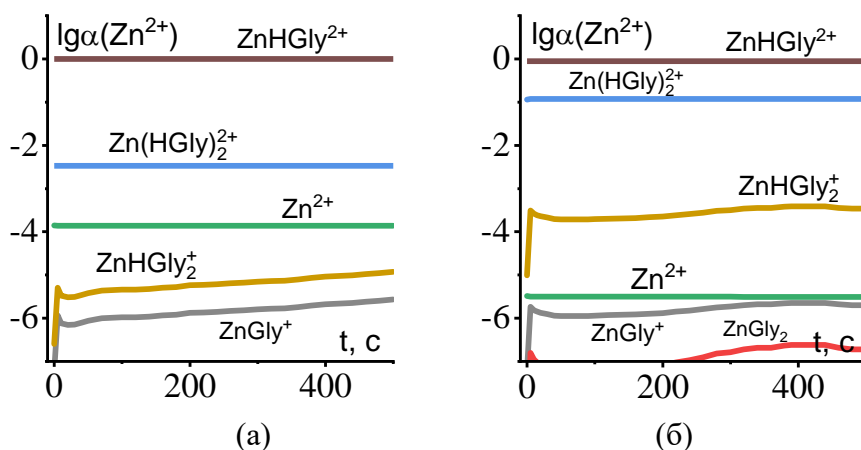


Рисунок 13. Изменение мольной доли глицинатных комплексов ионов Zn^{2+} в процессе электроосаждения в растворах P4 (а) и P5 (б) при $E_{dep} = -1000$ мВ (с учетом образования протонированных глицинатных комплексов)

На основании результатов хроноамперометрии, вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, а также диаграмм распределения ионных форм с учетом pH приэлектродного слоя раствора предложена схема процессов, протекающих в исследуемых хлоридно-аммонийных и хлоридно-аммонийно-глицинатных растворах соосаждения цинка и никеля (рис. 14).

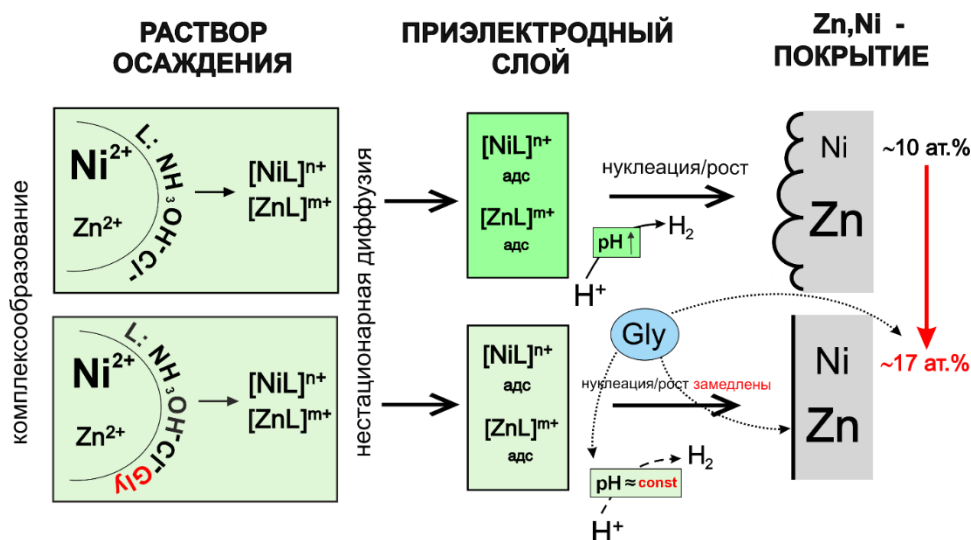


Рисунок 14. Схема процессов, протекающих в хлоридно-аммонийных растворах без глицина и с его добавлением при катодном соосаждении цинка и никеля

До начала электроосаждения и в ходе электролиза в хлоридно-аммонийных электролитах без глицина и с его добавлением протекают процессы комплексообразования: ионы металлов Zn^{2+} и Ni^{2+} образуют комплексы с различными лигандами, включая NH_3 , OH^- , Cl^- и глицин. По механизму нестационарной диффузии происходит доставка комплексных частиц к поверхности электрода с последующей их адсорбцией на катоде.

В ходе электролиза в хлоридно-аммонийном растворе без добавления глицина из-за повышения pH приэлектродного слоя вследствие протекания побочной реакции выделения водорода меняется комплексный состав электролитов и увеличивается доля гидроксокомплексов в растворе. Введение

глицина в хлоридно-аммонийный раствор осаждения способствует поддержанию рН приэлектродного слоя относительно постоянным, что способствует снижению доли гидроксокомплексов, препятствующих разряду ионов никеля, и приводит к увеличению содержания никеля в покрытии в среднем от 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.

Схема процесса формирования цинк-никелевых покрытий из безглицинатного хлоридно-аммонийного электролита и хлоридно-аммонийного электролита, содержащего добавку глицина, представлена на рис. 15.

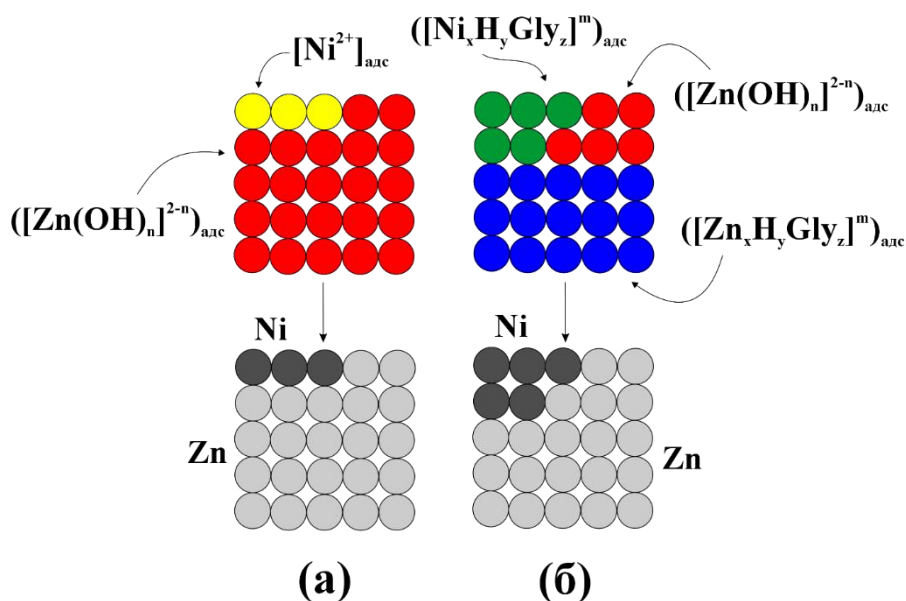
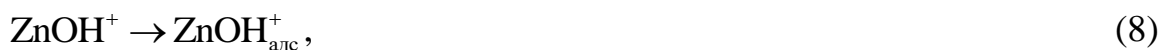


Рисунок 15. Схема процесса формирования покрытия ZnNi в исследуемых хлоридно-аммонийных электролитах без добавления глицина (а) и в его присутствии (б)

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 $[Ni^{2+}]_{адс}$ может как содержать, так и не содержать лиганд (NH_3 , OH^- , Cl^-). В результате образуется покрытие с преимущественным содержанием цинка (~10 ат.% Ni) (рис. 15а). 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:



Механизм гидроксидного подавления при этом может реализовываться в соответствии со следующими реакциями образования и разряда частицы $ZnOH^+$:



В растворах с глицином ионы цинка и никеля могут образовывать глицинатные комплексы (преимущественно протонированные), что снижает вероятность связывания Zn^{2+} и Ni^{2+} с гидроксид-ионами OH^- (рис. 15б). Действительно, согласно результатам расчета диаграмм распределения, с учетом протонированных глицинатных комплексов преобладающими формами ионов никеля и цинка являются $[Ni(HGly)_2]^{2+}$ и $[ZnHGly]^{2+}$:



замедленный разряд которых, вероятно, способствует формированию гладких цинк-никелевых покрытий с более высоким (до 17 ат. %) содержанием никеля, обусловленным, в том числе, буферным действием глицина, способствующим затруднению аномального соосаждения.

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 гидрокомплексов цинка и никеля. Введение глицина и увеличение его концентрации в растворе способствует снижению доли гидрокомплексов металлов и стабилизации pH раствора, что препятствует образованию труднорастворимых гидроксидов и способствует увеличению атомной доли никеля в покрытии.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

*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. Burlyaev D.V. Electrodeposition of zinc–nickel coatings from glycine-containing ammonium-chloride electrolyte / D.V. Burlyaev, **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-аммиакатного электролита / Д.В. Бурляев, К.Е. Тинаева, **A.E. 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-аммиакатного электролита / Д.В. Бурляев, К.Е. Тинаева, **A.E. 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.