

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Сапронова Людмила Викторовна

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКАРБОНОВЫЕ
И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Соцкая Н.В.

Воронеж – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 Обзор литературы.....	11
1.1 Физико-химические свойства органических кислот.....	11
1.2 Комплексообразование никеля с органическими кислотами.....	18
1.3 Буферная емкость комплексных электролитов никелирования и рН гидратообразования.....	24
1.4 Закономерности электровосстановления комплексов никеля.....	29
1.5 Электрокристаллизация.....	34
1.5.1 Модели образования и роста зародышей.....	34
1.5.2 Электрокристаллизация никеля из водных растворов.....	40
Заключение.....	44
Глава 2 Объекты и методы исследования.....	45
2.1 Исследуемые системы.....	45
2.2 Электроосаждение никелевых покрытий.....	46
2.3 Гравиметрический метод определения выхода металла по току.....	49
2.4 Исследование структуры, морфологии и состава покрытий.....	50
2.5 Статистическая обработка результатов эксперимента.....	51
Глава 3 Физико-химические свойства электролитов никелирования с органическими кислотами различной природы.....	53
3.1 Сравнительная характеристика комплексов никеля.....	53
3.2 Ионный состав исследуемых электролитов.....	57
3.3 Буферная ёмкость электролитов никелирования.....	64
3.4 рН гидратообразования никеля.....	70
Глава 4 Кинетика электроосаждения никеля из электролитов с органическими кислотами.....	78

4.1 Влияние различных факторов на электрохимические характеристики процесса.....	78
4.2 Анализ механизма процесса.....	91
4.3 Природа электроактивной частицы.....	100
4.4 Определение кинетических характеристик процесса	108
Глава 5 Электрокристаллизация никеля из электролитов, содержащих органические кислоты.....	113
5.1 Кинетические закономерности процесса.....	113
5.2 Механизм нуклеации	118
5.3 Расчет кинетических параметров процесса.....	126
Глава 6 Вклад реакции выделения водорода в процесс осаждения никеля. Структурные и морфологические характеристики осадков ...	135
6.1 Токовая эффективность процесса осаждения никеля	135
6.2 Скорость реакции выделения водорода из водных растворов органических кислот	140
6.3 Состав, структура и морфология никелевых осадков	144
ВЫВОДЫ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	155

Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений

$C(X)$ – аналитическая концентрация вещества X в растворе, моль/дм³;

$[X]$ – равновесная концентрация вещества X в растворе, моль/ дм³;

$[L^{z-}]'$ – равновесная концентрация свободных анионов L^{z-} , моль/ дм³;

$[L^{z-}]''$ – равновесная концентрация анионов L^{z-} , входящих в состав комплексов, моль/ дм³;

a_X – активность вещества X , моль/ дм³;

I – ионная сила раствора, моль/ дм³;

pK_w – ионное произведение воды;

K_{ai} – константа кислотности;

β_i – константа устойчивости комплекса;

X_j – доля j -го комплекса в растворе;

E – электродный потенциал, В;

E^0 – стандартный электродный потенциал, В;

E_{eq} – равновесный потенциал, В;

E_{st} – стационарный потенциал, В;

E_p – потенциал пика, В;

E_{pa} – потенциал анодного пика, В;

E_{pc} – потенциал катодного пика, В;

η – перенапряжение, В;

i_p – плотность тока пика, мА/см²;

i_{pa} – плотность анодного тока пика, мА/см²;

i_{pc} – плотность катодного тока пика, мА/см²;

i_E – плотность тока при потенциале E , мА/см²;

i_j – плотность парциального тока восстановления комплекса, мА/см²;

i^0 – плотность тока обмена, мА/см²;

i_m – плотность тока максимума, мА/см²;

t – время, с;

- t_m – время максимума, с;
 k_{01} – константа скорости образования внутрисферного комплекса, с⁻¹;
 k_{-01} – константа обратной скорости образования внутрисферного комплекса, с⁻¹;
 A – скорость нуклеации, с⁻¹;
 D – коэффициент диффузии, см²/с;
 N_0 – плотность числа активных центров, см⁻²;
 ΔG^* – работа образования критического зародыша, кДж/моль;
 n^* – размер критического зародыша;
 ρ – плотность никеля, 8.9 г/см³;
 V_m – молярный объем никеля, 6.6 см³/моль;
 R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/моль·К;
 F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль;
 s – площадь электрода, см²;
 v – скорость развертки потенциала, В/с;
 ω – скорость вращения дискового электрода, об/с;
 T – температура, К;
 z – число электронов;
 αz_α – коэффициент переноса заряда;
 k_s – гетерогенная константа скорости переноса заряда, см/с;
 $K_{эфф}$ – эффективная константа устойчивости комплексов;
 \bar{n} – функция Бьеррума;
 RTC_{hkl} – относительный коэффициент текстуры $\langle hkl \rangle$, %;
 d – размер зерна, нм;
 VT_{Ni} – выход никеля по току, %;
 β – буферная емкость, моль/м³;
 $pH_{гидр}$ – рН гидратообразования;
 S – произведение растворимости труднорастворимых соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность научной проблемы. Электроосаждение никеля из комплексных электролитов представляет сложный процесс, зависящий от множества факторов. Одним из них является природа лиганда комплексного иона, способная в значительной степени повлиять на кинетику электрохимического процесса, морфологические и структурные характеристики осадка.

В качестве лигандов перспективны анионы органических кислот, способствующие увеличению буферной емкости электролита и pH гидратообразования никеля, что актуально в связи с протеканием на поверхности электрода побочной катодной реакции выделения водорода. Известны электролиты, содержащие карбоновые, дикарбоновые, аминокарбоновые кислоты. При этом наблюдается большое разнообразие в их структуре, природе функциональных групп, влияющее как на характеристики электролитов, так и на протекание электродных процессов на границе раздела фаз при катодной поляризации. К особенностям электролитов никелирования, содержащих органические кислоты, относятся их сложный ионный состав, включающий различные комплексные ионы, характеризующиеся соответствующими константами устойчивости, и возможность его изменения в ходе электрохимического процесса, что наряду с недостаточностью теоретических и экспериментальных знаний о кинетике их электровосстановления требует более детального изучения этих систем.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны аминокарбоновые кислоты, различающиеся природой бокового радикала: аминокетановая (глицин H₂Gly), α-аминопропановая (α-аланин H₂Ala), α-амино-β-оксипропионовая (серин H₂Ser), 2-аминобутандиовая кислота (аспарагиновая H₂Asp) и некоторые структурные аналоги из карбоновых кислот: этановая (уксусная HAc), бутандиовая (янтарная H₂Succ).

Выполненные исследования по теме диссертации поддержаны грантом Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

Цель работы. Кинетика электровосстановления комплексных ионов никеля и начальных стадий электрокристаллизации никеля из слабокислых растворов (рН 5.5), содержащих аминокарбоновые и карбоновые кислоты.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Расчет равновесного ионного состава, буферной емкости водных электролитов никелирования, рН гидратообразования никеля в зависимости от концентрации органических кислот (глицина, аланина, серина, аспарагиновой, янтарной, уксусной).
2. Установление кинетики и механизма процесса электровосстановления никеля, анализ влияния природы и концентрации органической кислоты, а так же скорости сканирования потенциала и вращения дискового электрода на параметры вольтамперограмм.
3. Получение потенциостатических транзиентов в электролитах никелирования с различными органическими кислотами и их анализ в рамках различных нуклеационных моделей.
4. Исследование влияния природы органической кислоты на выход никеля по току. Определение состава и структуры Ni-покрытий.

Научная новизна:

На основании данных термодинамического расчета проведен сравнительный анализ равновесного ионного состава электролитов никелирования в зависимости от природы кислот (HGly, HAla, HSer, H₂Asp, HAc, H₂Succ) и их концентраций при выбранном значении рН – 5.5. Рассчитаны величины буферной емкости растворов, рН гидратообразования никеля и выявлены корреляции с ионным составом электролитов.

Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных по кинетике электроосаждения никеля из комплексных электролитов с

различными органическими кислотами в широком интервале концентраций и реакции выделения водорода из растворов этих кислот при pH 5.5. Предложены и обоснованы наиболее вероятные механизмы процессов.

Впервые методами вольтамперометрии и хроноамперометрии исследована кинетика нуклеации и роста никелевых частиц в электролитах, содержащих аминокарбоновые и карбоновые кислоты. Установлен механизм зародышеобразования, рассчитаны основные кинетические характеристики процесса. Построены парциальные кривые осаждения металла и выделения водорода.

Установлено влияние природы органической кислоты на токовую эффективность процесса осаждения, структуру и морфологию никелевых осадков.

Практическая значимость работы. Данные по кинетике электровосстановления никеля из растворов с карбоновыми и аминокарбоновыми кислотами могут служить основой для подбора условий проведения процессов электроосаждения металла из комплексных электролитов с целью получения покрытий с заданными свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетические характеристики процесса электроосаждения никеля из электролитов, содержащих амино- и карбоновые кислоты, в значительной степени определяются константами устойчивости комплексов никеля. Чем они выше, тем ниже скорости процессов осаждения и нуклеации никеля, константы скоростей переноса заряда для всех кислот, а также токовая эффективность процесса для аминокарбоновых кислот.
2. Процесс электрокристаллизации никеля описывается моделью множественного зародышеобразования и роста 3D кристаллитов в условиях лимитирующей объёмной диффузии и параллельно протекающей реакции выделения водорода. Природа органической кислоты оказывает влияние на кинетические параметры нуклеационного процесса: плотность числа активных центров, коэффициент диффузии

ионов никеля, скорость зародышеобразования, но не влияет на размер критического зародыша.

3. Изменение величин буферной ёмкости от концентрации аминокарбоновых и карбоновых кислот имеет различный характер, который определяется соотношениями концентраций сопряженной пары депротонированного (L^{z-}) и однопротонированного (HL^{1-z}) анионов. Максимальные значения рН гидратообразования достигаются при определенном соотношении концентраций кислоты и ионов никеля, когда в растворе присутствуют комплексы с максимальным числом лигандов, и зависят от константы их устойчивости.
4. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих карбоновые кислоты, характеризуется высокой токовой эффективностью, практически не зависящей от природы кислоты и величины катодного потенциала, но ограниченной значением потенциала, при котором достигается величина максимального рН гидратообразования никеля. На токовую эффективность процесса из электролитов с аминокарбоновыми кислотами оказывают влияние значение катодного потенциала и природа кислоты. В побочной реакции выделения водорода могут принимать участие анионы HA_{sp}^- и молекулы карбоновых кислот.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, среди которых 6 статей, 12 тезисов докладов и материалов конференций различного уровня. Основные результаты работы доложены на VI и VII Международных научных конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плётс – 2014, 2015 гг.); III Международной молодежной научной школе-семинаре: «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск – 2014 г.); 2nd and 3rd International Conferences: «Nanomaterials: Applications & Properties» (Alushta – 2012, 2013); II International Conference: «Applied Physico-Inorganic Chemistry» (Sevastopol – 2013); I Международной научно-практической конференции: «Актуальные вопросы электрохимии и

защиты от коррозии в решении экологических проблем» (Тамбов – 2012 г.); Всероссийской молодежной конференции: «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии» (Казань – 2012 г.); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием: «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург – 2012 г.); V, VI, VII Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах»: «ФАГРАН-2010», «ФАГРАН-2012», «ФАГРАН-2015» (Воронеж – 2010, 2012, 2015 гг.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, списка обозначений, 6 глав, выводов, библиографии. Материал изложен на 170 страницах, содержит 61 рисунок и 16 таблиц. Список использованной литературы включает 139 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Глава 1 Обзор литературы

В главе описаны структура и адсорбционные свойства аминокарбоновых и карбоновых кислот, анионы которых являются лигандами по отношению к ионам никеля. Рассмотрены основные физико-химические характеристики комплексов, данные о буферной ёмкости электролитов никелирования и рН гидратообразования никеля, обсуждены закономерности электроосаждения и начальные стадии электрокристаллизации никеля из комплексных электролитов.

1.1 Физико-химические свойства органических кислот

Основная формула аминокислот – $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COO}^-$, где R – боковая цепь (боковой радикал). Пренебрегая какими-либо процессами в боковой цепи, все аминокислоты подвергаются двухстадийной обратимой ионизации [1]. В зависимости от рН среды аминокислоты могут существовать в водном растворе в протонированной ($\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$), цвиттер-ионной ($\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COO}^-$) и анионной ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COO}^-$) формах.

Единой классификации аминокислот на сегодняшний день не существует. Многие исследователи для этого используют различные критерии [2, 3]. Интерес представляет классификация, приведенная в [3], где аминокислоты делят в зависимости от химического состава их боковых радикалов на кислые аминокислоты, амиды и ОН-содержащие, алифатические замещенные, циклические и гетероциклические замещенные.

Глицин – самая простая α -аминокислотная кислота ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), относится к алифатическим замещенным. У неё отсутствует одно ключевое свойство, характерное для других аминокислот, а именно – хиральность, поскольку в качестве бокового радикала глицин содержит атом водорода. В концентрированных растворах HGly способен формировать различные

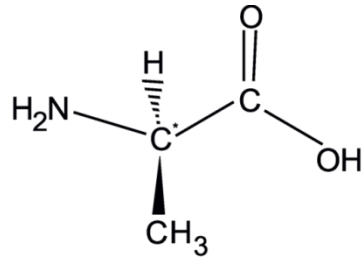
полимерные ассоциаты, такие как $[\text{HGly}_2]^-$, $[\text{H}_2\text{Gly}_2]$, $[\text{H}_3\text{Gly}_2]^+$. Основной причиной ассоциирования мономерных частиц глицина является образование водородных связей между ними. В разбавленных же растворах частицы H_2Gly^+ , HGly^\pm , Gly^- стабилизируются водородными связями с молекулами воды [4]. Форма существования кислоты зависит от pH раствора и изменяется с уменьшением кислотности среды от катионной через цвиттер-ионную к анионной.

К алифатическим замещенным аминокислотам относится и α -аланин. Это самая простая аминокислота, обладающая асимметрическим атомом углерода (C^*) и способная существовать в L - и D - конфигурациях, являющихся зеркальным отображением друг друга (рис. 1.1 а) [5]. В качестве бокового радикала α -аланин содержит метильную группу ($-\text{CH}_3$).

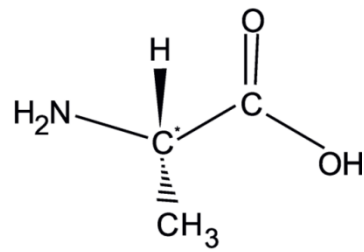
Боковая цепь серина, относящегося к OH-содержащим аминокислотам, представляет собой гидроксиметильную группу ($-\text{CH}_2\text{OH}$), расположенную у асимметрического атома углерода аминокислоты (C^*) и сформированную замещением атома водорода метильной группы α -аланина на гидроксогруппу ($-\text{OH}$) (рис. 1.1 б). Присутствие групп ($-\text{CH}_3$) и ($-\text{CH}_2\text{OH}$) в качестве боковых радикалов у аминокислот способствует возникновению дополнительных водородных связей в системах с их участием [5-6].

Аспарагиновая кислота относится к кислым аминокислотам представляет собой дикарбоновую аминокислоту, содержит две карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) и одну аминогруппу ($-\text{NH}_2$) (рис. 1.1 в) [7]. Все её функциональные группы склонны к диссоциации. Таким образом, аспарагиновая кислота может существовать в четырёх различных формах, как представлено на рис. 1.2.

a)

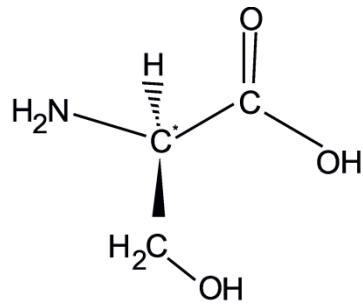


L-аланин

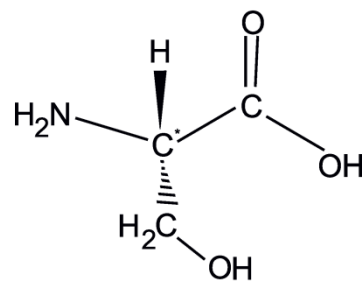


D-аланин

б)



L-серин



D-серин

в)

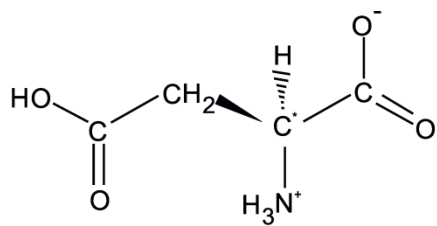
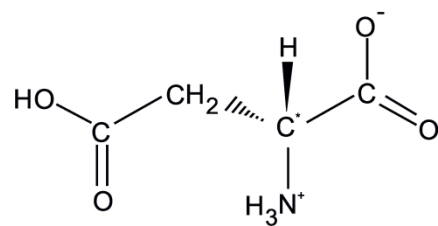
L-аспарагиновая
кислотаD-аспарагиновая
кислота

Рис. 1.1. Энантиомерные конфигурации а) α-аланина, б) серина и в) аспарагиновой кислоты.

Между группами ($-\text{COOH}$) и ($-\text{NH}_2$) аминокислоты так же возможно образование внутримолекулярных водородных связей (рис. 1.3), являющихся дополнительным фактором, значительно снижающим скорость реакции формирования внутрисферных комплексов с участием ионов металла и анионов аминокислоты [8].

Важной характеристикой в процессах электроосаждения являются адсорбционные свойства кислот. Адсорбционные структуры глицина, аланина и серина на Cu (110) и Cu (001) исследованы во многих работах методами сканирующей туннельной микроскопией, дифракцией электронов низких энергий, фотоэлектронной дифракцией и др. [9-15]. Показано, что в зависимости от структуры, предварительной подготовки подложки, температуры среды и степени заполнения поверхности молекулы способны адсорбироваться монодентатно, например, через атом кислорода гидроксильной группы, что характерно для аланина [5], бидентатно – через атомы кислорода карбоксильной группы ($-\text{COOH}$) или через один атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы, а так же тридентатно – через два атома кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы [9-11] (рис. 1.4). При этом для глицина авторами [13, 14] обнаружено существование гомо- и гетерохиральных областей, стабильность которых обуславливается за счет образования сети межмолекулярных связей между $\text{CH}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Молекулы аланина могут эффективно адсорбироваться, формируя «гексамеры», стабильность которых обусловлена межмолекулярными водородными связями между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группой соседней молекулы ($\text{NH}\cdots\text{O}$), а так же между кислородом карбоксильной группы одной молекулы и CH_3 группой соседней молекулы ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) [5]. Серин способен образовывать октамерные нестабильные кластеры, распадающиеся на димеры и отдельные молекулы, прикрепленные к поверхности электрода через карбоксильную группу и аминогруппу.

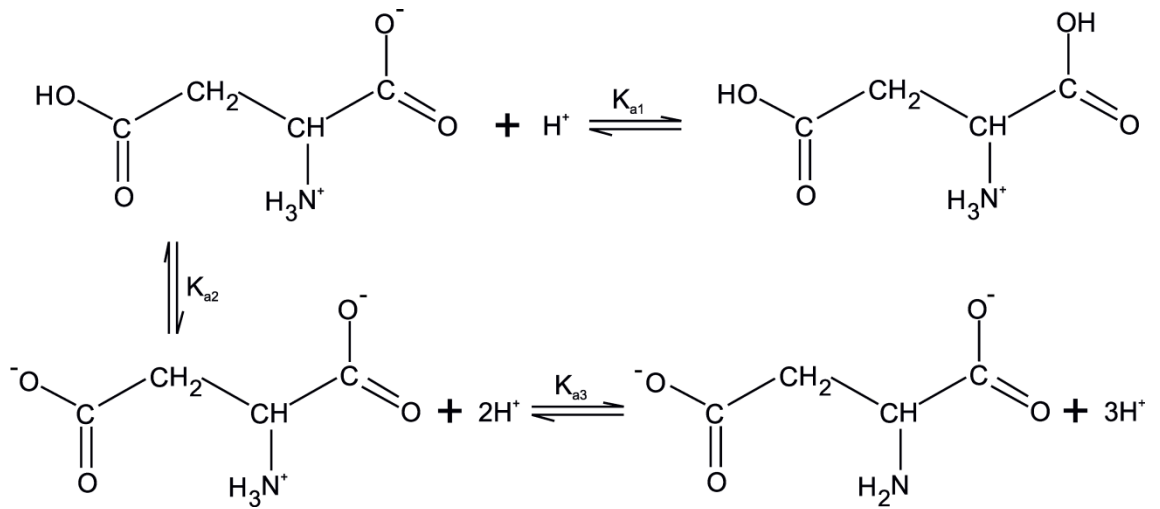


Рис. 1.2. Ионные равновесия с участием аспарагиновой кислоты в водном растворе [8].

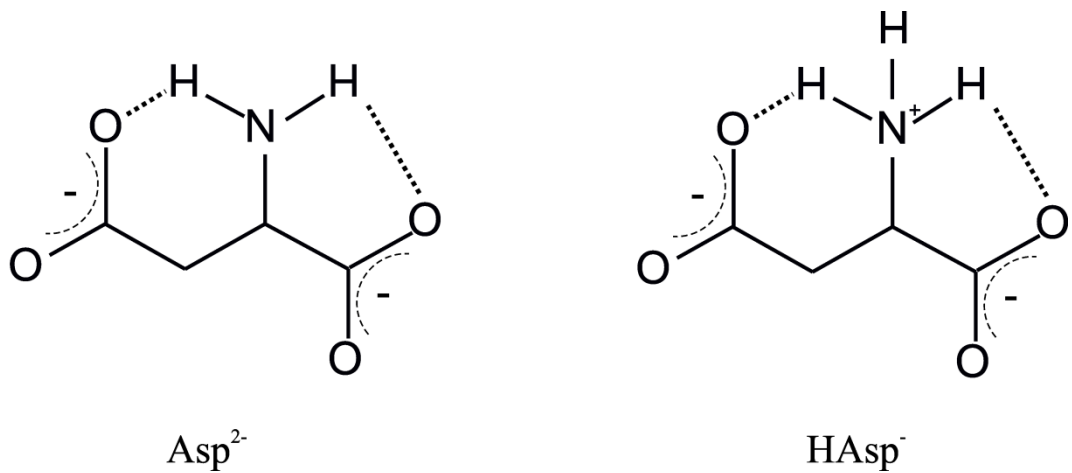


Рис. 1.3. Схематическое представление возможных водородных связей в реакции с участием частиц Asp^{2-} и HAsp^- [8].

Димеры серина связаны двумя водородными связями между аминогруппой и карбоксильной группой ($N-H\cdots O$) в молекулах противоположной ориентации. При этом гидроксиметильная группа молекулы серина направлена к поверхности медного электрода, оказывая значительное влияние на самоорганизацию молекул аминокислоты в процессах ее адсорбции на поверхности, вызванную возможным межмолекулярным водородным связыванием между $OH\cdots OH$ [5, 6, 15].

Адсорбция аспарагиновой кислоты в литературе обычно рассматривается с точки зрения взаимодействия аминокислот с биомедицинскими материалами, а именно с диоксидом титана, который широко применяется в качестве имплантатов. В работе [16] адсорбцию аспарагиновой кислоты на поверхности рутила (110) исследовали с помощью квантово-механического моделирования. Расчеты показали, что наиболее вероятное адсорбционное взаимодействие H_2Asp осуществляется образованием бидентатной координации кислоты с двумя атомами титана через азот аминогруппы и кислород α – карбоксильной группы (рис. 1.4 в). Вклад в адсорбцию дикарбоновой аминокислоты вносят также водородные связи между атомами водорода H_2Asp и атомами кислорода подложки. Введение в рассматриваемую систему молекул воды привело к одновременному ослаблению процесса адсорбции H_2Asp с поверхностью рутила и его усложнению – за счет образования дополнительных водородных взаимодействий между молекулами воды с аспарагиновой кислотой и поверхностью диоксида титана.

Уксусная кислота является слабой одноосновной кислотой со значением pK_a в водном растворе, равным 4.75. Диссоциирует в воде с образованием гидратированного иона водорода и ацетат аниона (Ac^-) [17]. Закономерности адсорбции уксусной кислоты на Pd (111) детально описаны в [18]. Методом спектроскопии энергетических потерь быстрых электронов установлено, что адсорбция её на Pd (111) осуществляется через кислород гидроксильной группы ($-OH$).

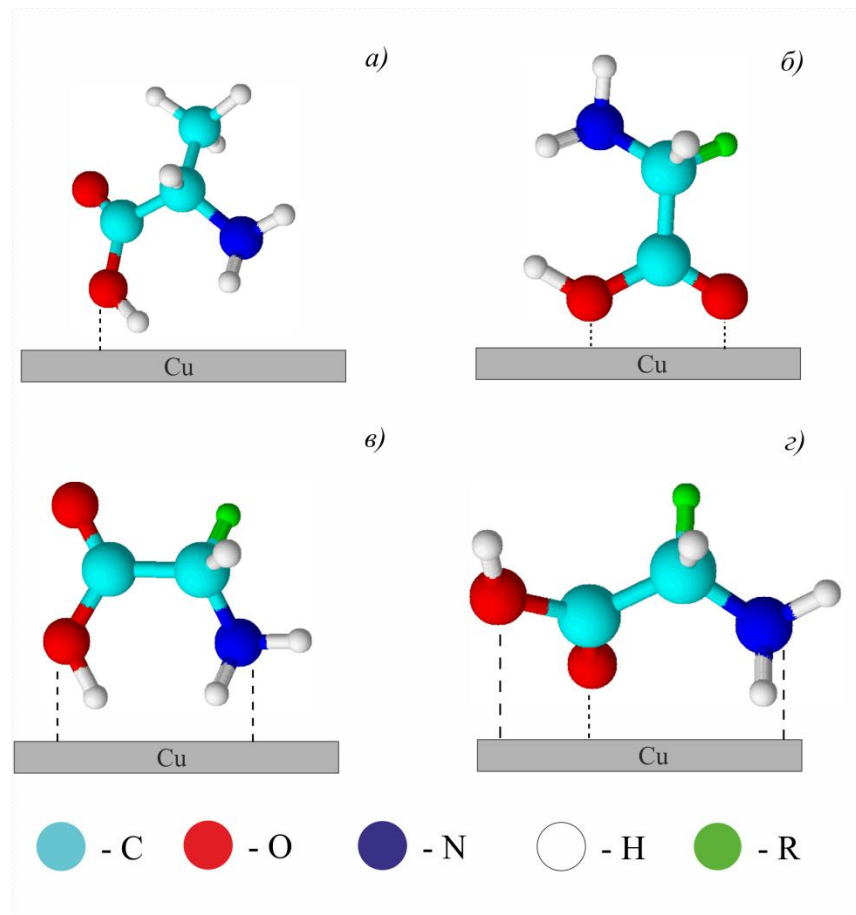


Рис. 1.4. Адсорбционные формы аминокислот на Cu (110): *а)* монодентатная форма; *б), в)* бидентатные формы; *г)* тридентатная форма; R – боковой радикал, в качестве которого могут выступать: H – для глицина, CH₃ – для аланина, HOCH₂ – для серина, HOOCCH₂ – для аспарагиновой кислоты [5].

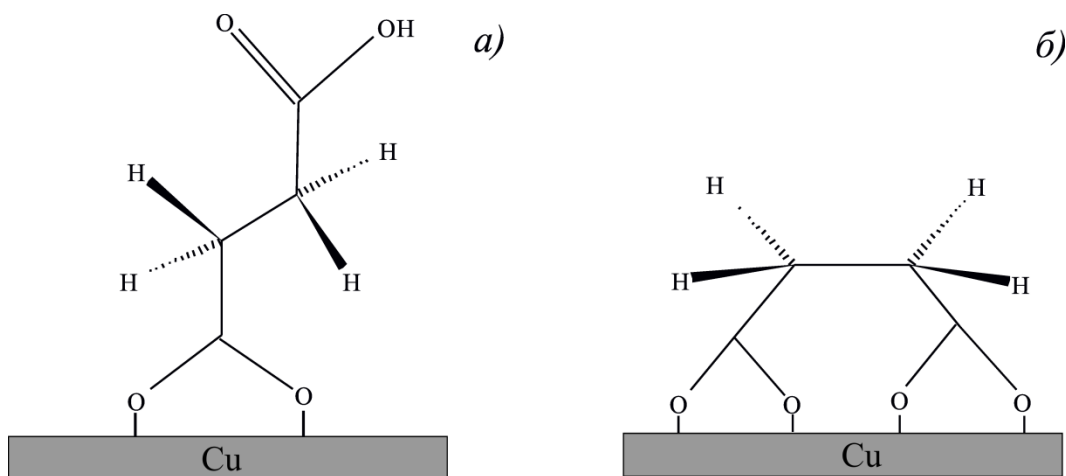


Рис. 1.5. Адсорбционные формы янтарной кислоты на Cu (110): *а)* моносукцинатная форма; *б)* бисукцинатная форма [5].

Карбонильный кислород ($C=O$), таким образом, в поверхностном связывании не участвует. При этом молекулярная плоскость уксусной кислоты наклонена к нормали поверхности металла [18].

Янтарная кислота является дикарбоновой органической. Для янтарной кислоты известны моносукцинатная адсорбционная форма (одна из карбоксильных групп депротонирована) и бисукцинатная (обе карбоксильные группы депротонированы) (рис. 1.5). При комнатной температуре на $Cu(110)$ образование бисукцината кинетически не затруднено и происходит самопроизвольно при низких степенях заполнения поверхности. Моносукцинат образуется только при высокой степени заполнения. Однако моносукцинатная форма является менее стабильной по сравнению с бисукцинатной и может переходить в последнюю со временем или при изменении температуры окружающей среды [5].

1.2 Комплексообразование никеля с органическими кислотами

В водных растворах ионы никеля существуют в виде аквакомплексов $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Молекулы воды являются монодентатными лигандами, поскольку занимают одно координационное место. К таковым же относят одновалентные кислотные остатки, например, ацетат - анион (CH_3COO^-), способный образовывать с ионом никеля два типа комплексов: $[NiAc(H_2O)_5]^+$ и $[NiAc_2(H_2O)_4]^0$ [19, 20].

Полидентатными лигандами, или хелатообразующими агентами, называют лиганды, способные предоставить иону металла две или больше электронных пар. Их обычно делят на бидентатные (оксалат ион $(^-OOC)_2$, этилендиамин $H_2NCH_2CH_2NH_2$), тридентатные (диэтилендиамин $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$) и т.д. [21]. Как правило, устойчивость хелатных комплексов выше, чем частиц с монодентатными агентами с открытой цепью, и зависит от размера хелатного кольца [19, 22]. В термодинамическом исследовании [22] показано, что устойчивость образующихся комплексов

уменьшается при увеличении размера хелатного кольца. При этом системы с 5-членными кольцами являются наиболее устойчивыми. Так, глицин, α -аланин и серин способны координироваться с никелем как бидентатные лиганды с образованием моно, би- и трилигандных комплексов, имеющих стабильные 5-членные хелатные кольца. Координация осуществляется через азот аминогруппы и кислород карбоксильной группы, обладающие неподелённой парой электронов [1, 4, 23-25].

При образовании (5+n)-членных хелатных колец устойчивость комплексов снижается. Янтарная кислота образует с никелем неустойчивые 7-членные циклы. В работе [26] спектрофотометрически установлено существование протонированного комплекса никеля с янтарной кислотой.

Об устойчивости комплексных частиц можно судить по значениям некоторых термодинамических характеристик [19]. Изменение энтальпии ($\Delta_r H^0$) при комплексообразовании зависит главным образом от разности энергий связи $M-L$ и $M-H_2O$. На величине $\Delta_r H^0$ сказывается изменение структуры водородных связей, окружающих частицы растворенного вещества. Увеличению $\Delta_r H^0$ способствует образование ковалентных и двойных связей металл – лиганд, а так же образование хелатных циклов [19]. Из данных табл. 1.1 можно видеть, что ион никеля (II) образует с глицином комплексные соединения более прочные, чем с α -аланином и серином. Это приводит к уменьшению экзотермичности реакций комплексообразования при переходе от $HGly$ к $HSer$. Такой же эффект наблюдается для комплексных частиц с различным числом лигандов, прочность которых увеличивается в ряду $[NiL]^+ < [NiL_2]^0 < [NiL_3]^-$ для всех аминокислот, а величина $\Delta_r H^0$ становится более отрицательной. Комплекс $[NiSucc]^0$ является непрочным. Его формирование сопровождается эндотермическим эффектом, в отличие от комплексов с аминокислотами и говорит о том, что образование связей между центральным ионом и лигандом является энтальпийно невыгодным процессом [27].

Таблица 1.1

Стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования в системах ион никеля (II) – органическая кислота в водном растворе при 298.15 К и ионной силе $I = 0.10$ М.

Процесс	$\lg \beta$ [1]	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H^0$, кДж/моль	$\Delta_r S^0$, Дж/(моль·К)	Литература
$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- = \text{NiGly}^+$	5.78	–	17.74	58.20	[34]
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly}^- = \text{NiGly}_2^0$	10.58	–	39.98	78.80	
$\text{Ni}^{2+} + \alpha\text{-Ala}^- = \text{NiAla}^+$	5.40	33.67 ± 0.40	10.60 ± 0.30	74.38 ± 1.70	[35]*
$\text{Ni}^{2+} + 2\alpha\text{-Ala}^- = \text{NiAla}_2$	9.90	63.57 ± 0.40	37.62 ± 0.77	87.04 ± 2.90	
$\text{Ni}^{2+} + 3\alpha\text{-Ala}^- = \text{NiAla}_3^-$	12.90	81.66 ± 0.51	54.80 ± 0.65	90.13 ± 2.80	
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ser}^- = \text{NiSer}^+$	5.40	34.31 ± 0.29	14.79 ± 0.28	65.50 ± 1.60	[36]
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ser}^- = \text{NiSer}_2^0$	9.90	61.54 ± 0.50	31.37 ± 0.13	101.20 ± 1.80	
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Ser}^- = \text{NiSer}_3^-$	13.10	79.86 ± 0.75	44.29 ± 0.36	119.30 ± 1.80	
$\text{Ni}^{2+} + \text{Succ}^{2-} = \text{NiSucc}^0$	1.85 [33]	9.25 ± 0.11	-9.30 ± 0.08	62.20 ± 0.50	[27]
		7.95	-11.30	–	[37]**
$\text{Ni}^{2+} + \text{Asp}^{2-} = \text{NiAsp}^0$	7.15	–	–	–	–
$\text{Ni}^{2+} + \text{HAsp}^- = \text{NiHAsp}^+$	11.20	–	–	–	–
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Asp}^{2-} = \text{NiAsp}_2^{2-}$	12.39	–	–	–	–

[35]* – термодинамические характеристики образования комплексов никеля с α - аланином приведены при $I = 0$ М

[37]** – данные при 20°C

Изменение энтропии $\Delta_r S^0$ отражает термодинамическую вероятность данного состояния системы и связано с различными типами движения атомов и молекул (колебательным, вращательным, поступательным и конфигурационным), а также изменением числа частиц в системе, например, за счет изменения сольватного состава ионов [19]. Так рост энтропии может происходить по мере уменьшения эффекта сольватации продукта реакции относительно исходного комплекса. Подобная ситуация возможна, например, когда в процессе понижается заряд образующейся комплексной частицы.

Поэтому в ряду $[\text{NiL}]^+ < [\text{NiL}_2]^0 < [\text{NiL}_3]^-$ для комплексов с глицином, α -аланином и серином величина $\Delta_r S^0$ увеличивается.

Аспарагиновая кислота образует с ионами никеля однолигандные незаряженные комплексы $[\text{NiAsp}]^0$ и билигандные отрицательно заряженные частицы $[\text{NiAsp}_2]^{2-}$. Однако информация о характере координации H_2Asp с $\text{Ni}(\text{II})$ в литературе неоднозначна. В [28] на основании исследований методами химического, рентгенофазового анализа (РФА), термографического анализом, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установили, что H_2Asp ведет себя по-разному в зависимости от соотношения $\text{Ni} : \text{Asp}$. Она проявляет себя как тридентатный лиганд (одна NH_2 – группа и две COO^- группы), если $\text{Ni} : \text{Asp} = 1 : 1$; координация осуществляется по одной карбоксильной группе (бидентатно-циклически) и аминогруппе, а вторая карбоксильная группа в комплексообразовании не участвует, если $\text{Ni} : \text{Asp} = 1 : 2$. В [29] по данным ИК спектров разнолигандных комплексов аспарагиновой кислоты с ионами никеля(II) установлен глициноподобный тип координации соединений с образованием пятичленных хелатных узлов. Однако, при сравнении констант устойчивости комплексов никеля с одинаковым числом лигандов для HGly , $\alpha\text{-HAla}$, HSer и H_2Asp (табл. 1.1) можно увидеть, что $\lg \beta_{[\text{NiAsp}]^0} > \lg \beta_{[\text{NiL}]^+}$ и $\lg \beta_{[\text{NiAsp}_2]^{2-}} > \lg \beta_{[\text{NiL}_2]^0}$, где $\text{L} - \text{Gly}^-$, Ala^- или Ser^- . Возможно, это связано с тем, что β -карбоксильная группа аспарагиновой кислоты также вносит свой вклад в стабильность аспаратов никеля. О том, что аспарагиновая кислота проявляет себя как тридентатный лиганд в комплексах с ионами никеля, сообщено в [30]. Наиболее убедительно, с использованием методов спектрофотометрии, ИК- и рамановской спектроскопии, тридентатный способ координации аспарат-аниона с $\text{Ni}(\text{II})$ в водных растворах доказывается в [8]. Там же, на основании данных потенциометрических и спектрофотометрических исследований, установлено существование комплексного соединения никеля с

однопротонированным лигандом аспарагиновой кислоты $[\text{NiHAsp}]^+$, упоминание о котором встречается и в более ранней литературе [31]. Доказано, что в данной частице аминогруппа находится в свободном состоянии, а координация осуществляется по α - и β -карбоксылным группам аспарагиновой кислоты.

В литературе выделяют два основных механизма замещения лигандов в комплексных частицах: диссоциативный (S_N1 , D – механизм) и ассоциативный (S_N2 , A – механизм). В первом скорость образования активированного комплекса определяется преимущественно скоростью разрыва связи с уходящей группой [19], тогда как во втором лимитируется стадией образования ассоциата. Известно, что реакции замещения с участием октаэдрических комплексов в большинстве случаев протекают по D – механизму [19]. В [32] рассматривается кинетика образования сукцината никеля (II) в водных растворах. Обнаружено, что сукцинат в условиях реакции присоединяется к никелю как монодентатный лиганд. Образование комплекса осуществляется по диссоциативному механизму и определяется скоростью выхода внутрисферной молекулы воды [32]. Имеются данные о механизме комплексообразования ионов никеля с глицином. Установлено, что при образовании комплекса $[\text{NiGly}]^+$ лимитирующей стадией является замыкание хелатного цикла – замещение аминогруппой второй молекулы воды [32].

Константы скорости (k_{01}) обмена молекулы воды при образовании ковалентной связи металл-лиганд приведены в табл. 1.2. Для однолигандных комплексов никеля эта величина практически не зависит от природы лиганда, за исключением аспарагиновой кислоты, и её типичное значение составляет $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$. В то же время константа скорости образования внутрисферного комплекса $[\text{NiHAsp}]^+$ всего $5 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. В [8] причиной такого низкого значения k_{01} считают образование сильных внутримолекулярных водородных связей между α - и β -карбоксылными группами и аминогруппой, присутствующих в HAsp^- по сравнению с Asp^{2-} (рис. 1.3). Такая медленная реакция

комплексообразования обусловлена тем, что перед взаимодействием частиц HAsp^- с Ni^{2+} внутримолекулярные водородные связи аниона аминокислоты должны быть разрушены. Таким образом, присутствие протонированной аминогруппы является дополнительным фактором, значительно снижающим скорость реакции комплексообразования.

Несмотря на то, что такие внутримолекулярные водородные связи возможны и в случае с Asp^{2-} (рис. 1.3), реакция взаимодействия частиц никеля и Asp^{2-} является более быстрой ($k_{01} = 3 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$). Это связано с тем, что пара валентных электронов аминогруппы является свободной и охотно взаимодействует с ионами никеля. В результате такой координации совместно с карбоксилат - анионами Asp^{2-} дает стабильную тридентатную геометрию.

Таблица 1.2

Величины констант скорости (k_{01}) образования внутрисферных комплексов ряда лигандов с ионом никеля (II)

Лиганд	k_{01}, c^{-1}	I, M	T, K	Литература
H_2O	$3.0 \cdot 10^4$	0.1	–	[8]
Ac^-	$2.7 \cdot 10^4$	–	298.15	[20]
Succ^{2-}	$2.0 \cdot 10^4$	0	293.15	[37]
Gly^-	$0.9 \cdot 10^4$	–	298.15	[38]
2Gly^-	$1.2 \cdot 10^5$	–	298.15	
3Gly^-	$4.0 \cdot 10^5$	–	298.15	
HAsp^-	$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.1	298.15	[8]
Asp^{2-}	$3.0 \cdot 10^4$	0.1	298.15	[8]

Отмечено, что увеличение числа лигандов в комплексе обычно приводит к росту константы скорости образования. В [38] данное наблюдение интерпретируют уменьшением положительного заряда иона металла в результате ковалентного связывания последнего с отрицательно заряженными карбоксильными группами Gly^- .

Способность органических кислот к образованию комплексов с ионами никеля влияет на кинетику электроосаждения, а также приводит к

улучшению некоторых физико-химических характеристик электролитов, позволяющих проводить электролиз при более высоких плотностях тока и получать качественные никелевые покрытия. Прежде всего к ним относятся буферная ёмкость раствора и рН гидратообразования.

1.3 Буферная емкость комплексных электролитов никелирования и рН гидратообразования

Основным осложняющим фактором катодного процесса восстановления иона Ni(II) является протекание параллельной реакции выделения водорода, вызывающее подщелачивание прикатодного пространства и приводящее к образованию гидроксида никеля [39]. Чтобы избежать этого нежелательного явления, предложено вводить в растворы никелирования вещества, обладающие буферными свойствами. Одним из первых электролитов подобного типа стал электролит Уоттса, содержащий сульфат никеля, хлорид натрия и борную кислоту [40, 41]. Однако буферная ёмкость электролитов, содержащих H_3BO_3 в качестве буферирующей добавки, в кислой и нейтральной средах невелика. Это подтверждают экспериментальные исследования рН прикатодного слоя в сульфатно-хлоридных электролитах никелирования с борной кислотой [42]. Авторами установлено, что в исследуемых растворах при рН 4.0 и температуре 25°C уже при катодной плотности тока 20 мА/см² рН прикатодного слоя достигает значений ~ 5.5. Это не позволяет проводить процесс осаждения при высоких плотностях тока, так как происходит образование гидроксида и основных солей никеля [43-45].

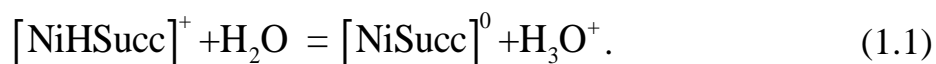
В качестве альтернативы борной кислоте, как буферной добавке, в ряде работ предложено использовать насыщенные одно-, двух- и трёхосновные карбоновые кислоты [45-54]. Авторы [46] показали, что электролиты никелирования, содержащие соли уксусной кислоты (CH_3COONa , CH_3COONH_4) обладают значительной величиной буферной ёмкости по

сравнению с электролитом Уоттса, причем буферная емкость в растворе с ацетатом натрия в 2 раза выше, чем в ацетатно-аммонийном электролите. Из обоих растворов были гальваностатически получены практически беспористые осадки при толщине 30 мкм (2 пор/см^2) и с выходом по току 85 – 95 %. Зависимости выхода по току никеля от плотности тока носили экстремальный характер. В [47] установлено, что добавление 15 г/л $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ позволяет обеспечить стабильную работу электролита в диапазоне рН 4.5 – 7.0 при импульсном режиме электролиза, а рН образования гидроксида никеля составляет 7.2. В [48] отмечается, что высокая буферная емкость ацетатно-хлоридного электролита, наблюдаемая в интервале рН 3.5 – 4.5, обусловлена присутствием в растворе обоих компонентов ацетатного буфера $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$, и более чем в 160 раз превышает таковую для электролита Уоттса. Снижение концентрации ацетата никеля приводит к ухудшению буферных свойств раствора.

В [49, 50] в качестве буферирующей добавки в сульфатно-хлоридном электролите никелирования использовали дикарбоновую малоновую кислоту ($\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$). Установлено, что максимальное значение β наблюдается в интервале рН 2.0 – 3.0. При увеличении рН от 3.0 до 4.0 буферная ёмкость электролитов снижается. Выходы никеля по току при $i_c > 6 \text{ А/дм}^2$ превышали 90% и далее практически не изменялись с увеличением плотности катодного тока [49]. Авторы [50] показали, что на величины выхода по току, изменяющиеся от 7 до 84 %, наибольшее влияние оказывала концентрация дикарбоновой кислоты, выполняющая двоякую роль в электролите. С одной стороны она способствовала увеличению стабильности рН прикатодного слоя, с другой – облегчению побочного процесса выделения водорода.

Хорошими буферными свойствами характеризуются адипиново-, глутарово- и янтарнокислые электролиты никелирования [51]. Показано, что буферная ёмкость данных растворов максимальна в интервале рН 3.5 – 4.5 и обеспечивается присутствием недиссоциированной формы кислоты $[\text{H}_2\text{L}]$ в

электролитах с глутаровой и адипиновой кислотами. В растворе с янтарной кислотой последняя практически вся связана в комплекс с никелем $[\text{NiHSucc}]^+$. Высокая буферная ёмкость в данном случае обеспечивается за счет протекания реакции [51]:



Образование твердой фазы в хлоридно-сукцинатных растворах при рН, гораздо более низких, чем рН гидратообразования, связано с формированием, коагуляцией и последующей седиментацией малорастворимой соли никеля $\text{NiSucc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ хлорид-ионом. В сульфатно-сукцинатно-хлоридных растворах такого явления не наблюдалось, поскольку сульфат-ион, по мнению автора [51], выступает в качестве стабилизатора коллоидных частиц. Авторы [49] отмечают, что сукцинатные электролиты довольно нестабильны при эксплуатации, несмотря на их высокую рассеивающую способность.

Использование яблочной кислоты в качестве лиганда по отношению к ионам никеля из разбавленных электролитов с рН 4.05 – 4.10 позволяет получать при плотности катодного тока 1.00 – 1.25 А/дм² светлые полублестящие никелевые покрытия с выходом по току 74-76%. Применение растворов с рН более 4.15 приводит к ухудшению качества покрытий и образованию осадка в растворе [52].

В [53] показано, что для предотвращения образования гидроксида никеля в слабощелочном сульфатно-аммонийном электролите в раствор дополнительно следует вводить комплексообразователь в виде лимонной кислоты в таком количестве, чтобы наблюдался избыток лиганда над общей концентрацией никеля. Для повышения стабильности работы цитратного электролита авторы рекомендуют поддерживать рН раствора в интервале 7.2 – 7.8.

Широкое распространение получили электролиты никелирования, содержащие в качестве буферных добавок и лигандов аминокислоты, поскольку эти вещества практически нетоксичны и могут быть относительно

легко выделены из природного сырья, в том числе из отходов, или синтезированы. В [45] предложили электролит, содержащий α -аминоуксусную кислоту (глицин). Буферная ёмкость такого раствора в интервале рН 2.5 – 6.5 на порядок превышает ёмкость электролита Уоттса. Присутствие глицина в электролитах никелирования с $C(\text{Ni}^{2+}) = 1 \text{ М}$ обуславливает постоянство рН не только в объеме раствора, но и в прикатодном слое, что позволяет осаждать никелевые покрытия током до 30 А/дм^2 с выходом по току 75 – 85 %. Природа буферного действия глицина, а также влияние фонового состава электролита на величину β выявлены в работах [54, 55]. В [54] установлено, что для раствора никелирования состава $0.08 \text{ М NiCl}_2 + 0.20 \text{ М HGly}$ максимумы на кривой зависимости буферной ёмкости электролитов от их кислотности связаны с реализацией серии равновесий с участием различных форм аминокислоты. Первый максимум, наблюдающийся при $\text{pH}_1^{\text{max}} = -\text{pK}_2 = 2.35$, отвечает равенству концентраций H_2Gly^+ и HGly^\pm , а второй – равенству долей $[\text{HGly}^\pm] = [\text{Gly}^-]$ при $\text{pH}_2^{\text{max}} = -\text{pK}_1 - \lg\left(1 + \frac{[\text{Gly}^-]''}{[\text{Gly}^-]'}\right) \approx 6$ для выбранной концентрации глицина. Здесь $[\text{Gly}^-]'$ и $[\text{Gly}^-]''$ – концентрации свободных и закомплексованных анионов глицина соответственно [54], причем

$$[\text{Gly}^-]'' = [\text{NiGly}^+] + 2[\text{NiGly}_2^0] + 3[\text{NiGly}_3^-]. \quad (1.2)$$

При $C(\text{HGly}) > 6C(\text{Ni}^{2+})$ у электролитов никелирования появляется новая область высокого буферного действия – при рН 9 – 10 [54]. В случае присутствия в глицинатном электролите хлоридного, сульфатного или ацетатного фонов буферные свойства растворов будут определяться совместным действием двух буферных систем. Одна из них – глицин, другая – сопряженная пара L^z / H_xL , где L – Cl^- , Ac^- или SO_4^{2-} . При переходе от бесфоновых электролитов к растворам с фоном наблюдается смещение второго максимума β по оси рН. Показано, что изменение положения максимума обусловлено, с одной стороны, изменением констант равновесий

с ростом ионной силы, а с другой – увеличением концентрации свободного глицина $[\text{Gly}^-]'$ за счет уменьшения доли глицинатных комплексов никеля. Чем выше устойчивость комплексов ионов никеля с Cl^- , Ac^- или SO_4^{2-} , и чем выше концентрация фонового электролита, тем ниже $[\text{Gly}^-]''$, и тем сильнее смещается второй максимум буферной емкости. Дополнительные максимумы на кривых $\beta - \text{pH}$ для сульфатных и ацетатных растворов авторы связывают с проявлением буферных свойств самих анионов фона. В данном случае наблюдаемые максимумы β отвечают равенству концентраций $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}]$ ($\text{pH} \approx 2$) и $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$ ($\text{pH} \approx 5$) соответственно [55].

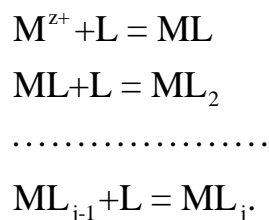
В [56] показано, что буферные свойства и pH гидроксидообразования электролита осаждения никель-фосфорных покрытий, содержащего глицин, увеличиваются с ростом концентрации аминокислоты. Однако при этом наблюдается снижение выхода по току сплава Ni-P, что авторы связывают с облегчением протекания параллельной реакции выделения водорода.

В работе [57] исследовали состав труднорастворимых соединений, образующихся в хлоридных электролитах никелирования при достижении pH гидратообразования, в зависимости от природы лиганда. Показано, что если в ацетатных растворах осадок представляет собой гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$, то в аспарагинатных и глицинатных электролитах образуются основные соли состава $\text{Ni}(\text{OH})_n\text{Cl}_{2-n}$, в которых содержание хлорид-ионов возрастает с увеличением концентрации NiCl_2 . При $C(\text{NiCl}_2) = 0.08\text{M}$ значение $n = 1.9$. При десятикратном увеличении $C(\text{NiCl}_2)$ в растворе происходит пропорциональное возрастание концентрации ионов Cl^- в осадке, о чем свидетельствует снижение параметра n до 1.5 [57].

Введение различных добавок в электролиты, которые могут образовывать в водных растворах с ионами металла комплексные соединения, в значительной степени может повлиять на кинетику электровосстановления ионов металла.

1.4 Закономерности электровосстановления комплексов никеля

В комплексных электролитах происходит ступенчатое комплексообразование металла M^{z+} и лиганда L в результате последовательно протекающих обратимых реакций :



Связь между концентрациями различных форм ML_j определяется через величины всех промежуточных констант устойчивости β_j [58]:

$$[M^{z+}] = \frac{C(M^{z+})}{\sum_{j=0}^n \beta_j [L]^j} \quad (1.3)$$

Сложность химических равновесий, осуществляющихся в комплексных электролитах, оказывает влияние на равновесный потенциал восстановления ионов металла, который, в свою очередь, зависит от концентрации лиганда [58, 59]:

$$E_{eq} = E_{M^{z+}/M^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C(M^{z+}) - \frac{RT}{zF} \ln \sum_{j=0}^n \beta_j [L]^j. \quad (1.4)$$

Следовательно, увеличение концентрации $[L]$ приводит к сдвигу E_{eq} в катодную область. При достаточно высокой константе устойчивости, и особенно при избытке свободного лиганда, равновесный потенциал сильно смещается в отрицательном направлении, происходит возрастание катодной поляризации. В [60] отмечается, что причинами значительной катодной поляризацией служат более резкий градиент концентраций, чем при выделении металлов из растворов простых солей, и повышенная химическая поляризация, которая обусловлена протеканием в прикатодном слое вторичных химических и электрохимических процессов, последствием

которых является пассивирование поверхности катода в процессе электролиза.

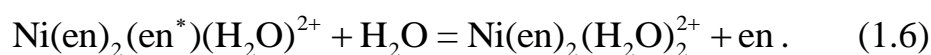
Несмотря на высокое значение катодного перенапряжения, большинство исследователей обнаруживает заметную интенсификацию процесса осаждения никеля из комплексных электролитов. Одной из возможных ее причин является снижение прочности аквакомплексов никеля при замещении молекул воды лигандами [61]. Другими причинами могут быть значительное увеличение буферной емкости по сравнению с растворами простых солей, что приводит к снижению скорости побочной реакции выделения водорода, а так же ускорение процесса массопереноса вследствие эффекта миграции из-за присутствия значительной части никеля в виде положительно заряженных комплексов $[\text{NiL}]^+$. Подтверждением выше сказанного являются исследования электроосаждения никеля из хлоридно - сукцинатного [62], ацетатного [42, 63], ацетатно-хлоридного, а также формиатно-хлоридного растворов [64, 65]. В последних работах показано, что при низком значении буферной ёмкости, существенный вклад в интенсификацию процесса вносит эффект экзальтации тока по никелю, вызванный одновременным выделением водорода. Авторы [64] установили, что в области низких перенапряжений водород выделяется из иона H_3O^+ , в то время как при высоких значениях η_k выделение водорода происходит, в основном, в результате разряда молекул слабой уксусной кислоты.

Важным вопросом при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций является установление электрохимически активных форм комплексных соединений. Очень часто в растворе в соизмеримых концентрациях одновременно присутствуют два-три разных комплекса, а в переносе заряда участвует лишь один из них. Например, в этилендиаминовых электролитах восстанавливаются преимущественно комплексы состава $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ [66]. Разряд комплексных ионов в таких

растворах осложнен наличием медленной стадии раскрытия одного из хелатных циклов в соответствии с уравнением [66, 67]:

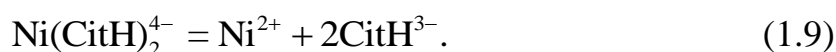


где en и en* – бидентатно и монодентатно координированные молекулы этилендиамина. За медленной химической стадией (1.5) следует практически обратимая стадия (1.6), первичным продуктом которой являются комплексы *цис*-Ni(en)₂(H₂O)₂²⁺:



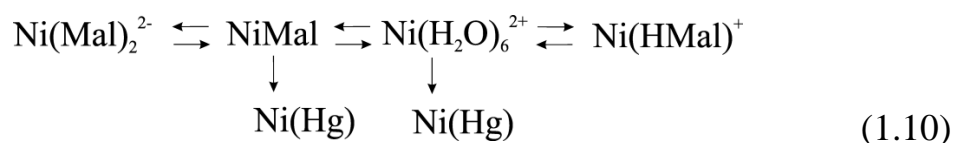
Подобные *цис*-комплексы быстро превращаются в *транс*-комплексы, которые затем после специфической адсорбции на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода участвуют во внутрисферной электрохимической стадии, скорость которой не зависит от строения двойного электрического слоя.

Согласно хронопотенциометрическим исследованиям процесса электровосстановления ионов никеля из цитратных растворов [68], из трех возможных комплексных частиц – NiCit²⁻, NiCitH⁻ и Ni(CitH)₂⁴⁻, лабильной или электроактивной следует считать первую, в то время как две другие представляются в определенной степени инертными. Ионы никеля, участвующие в дальнейшем переносе заряда, образуются в результате предшествующей химической реакции лимитирующего характера [68]:



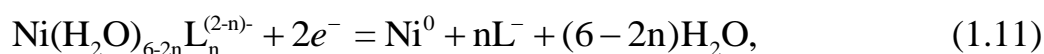
В растворах, содержащих оксалатные комплексы никеля, в широкой области концентраций C₂O₄²⁻ восстанавливается только NiC₂O₄, а комплекс Ni(C₂O₄)₂²⁻ не принимает участия в процессе [69]. В электролитах, содержащих малоновую кислоту (H₂Mal), ион никеля, помимо акваиона, способен образовывать такие комплексные частицы, как NiMal⁰, NiHMal⁺ и

$\text{Ni}(\text{Mal})_2^{2-}$. Электроактивными частицами при различных значениях рН и концентрации кислоты в растворе, согласно полярографическим исследованиям на ртути, являются лишь $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и NiMal^0 . Частицы NiHMal^+ и $\text{Ni}(\text{Mal})_2^{2-}$, если они присутствуют в электролите, распадаются на комплексы, являющиеся электроактивными, по следующей схеме [70]:



В электролитах с янтарной кислотой на электроде восстанавливается аквакомплекс никеля, тогда как NiSucc^0 , хотя и присутствует в растворе, в разряде не участвует [70].

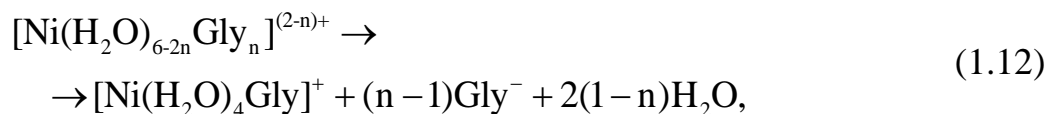
Лейцин и α -аланин образуют с никелем моно-, би- и трилигандные комплексы состава $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}^+$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^0$ и NiL_3^- , где $\text{L}^- = \text{Leu}^-$ или Ala^- [71]. При этом электрохимически активными являются комплексы с $j = 1, 2$; соединения состава NiL_3^- инертны и в обычных условиях на никелевом катоде не восстанавливаются [72, 73]. Электрохимический разряд, который контролируется стадией переноса заряда, необратим и не осложнен химическими реакциями, протекающими в объеме раствора. Электрохимический брутто-процесс может быть представлен следующей схемой:



где $n = 1, 2$.

Большое количество работ посвящено изучению закономерностей электровосстановления ионов никеля из глицинсодержащего электролита [45, 74-83]. Все исследователи сходятся на том, что процесс восстановления никелевых комплексов необратим, однако существуют некоторые разногласия по поводу природы электроактивной частицы. Так, авторы [74] полагают, что электроактивной частицей является только монолигандный

комплекс никеля. Разряд же комплексов другого состава происходит с обязательным наличием предшествующей химической стадии:



где $n = 0, 2, 3$.

Тем не менее в [75-78] указывается, что к разряду способны моно- и билигандные комплексы, и лишь ионы NiGly_3^- электрохимически неактивны. Однако авторы работы [79] обнаружили полярографические волны, отвечающие разряду каждого из имеющихся в растворе комплексов.

Показано, [80], что кинетика электроосаждения ионов никеля из глицинсодержащих электролитов зависит от концентрации глицина. Лимитирующей является стадия переноса заряда, которой при концентрации глицина $C(\text{HGly}) > 0.08$ моль/дм³ предшествует химическая реакция диссоциации комплексов. Если же $C(\text{HGly}) < 0.08$ моль/дм³, то параллельно протекает реакция взаимодействия аквакомплексов с анионами глицина, образовавшимися в результате электровосстановления никеля. Кроме того, процесс осложняется замедленной стадией адсорбции комплексов никеля на электроде.

В работах [81-83] показано, что процесс электроосаждения никеля из глицинсодержащих электролитов является необратимым и протекает в смешанном режиме с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен стадиями адсорбции и предшествующей химической реакции с участием всех комплексов, присутствующих в растворе. Присутствие в электролите ионов SO_4^{2-} , As^- или Cl^- , в качестве фона, не меняет механизм процесса, но приводит к изменению некоторых кинетических параметров.

Столь же неоднозначны точки зрения исследователей на характер лимитирующей стадии процесса разряда катиона никеля. В [75, 76] установлено, что предельный ток процесса разряда имеет диффузионную природу, в [77] говорится о наличии определенных кинетических

затруднений в присутствии малых концентраций аминокислоты, тогда как в работах [78-80] найдено, что процесс полностью лимитируется стадией переноса заряда. Такое различие во взглядах предопределяет необходимость дальнейшего уточнения механизма данного процесса.

1.5 Электросталлизация

Знание закономерностей образования и роста зародышей металла представляет как теоретический, так и практический интерес. Скорость зародышеобразования является определяющим фактором, от которого зависит размер зерна, структура осадка и его свойства [84]. Вопросы кинетики электрохимического зародышеобразования металлов широко освещаются в литературе [85-88]. В данной главе приведены некоторые наиболее распространенные нуклеационные модели, а также описаны особенности электросталлизации никеля в водных растворах на различных электродах.

1.5.1 Модели образования и роста зародышей

Изучение процессов электрохимического осаждения дает возможность управлять синтезом и стабилизацией наночастиц и наноструктурированных материалов со специальными свойствами путем изменения электрохимических параметров. В связи с этим в последние десятилетия разработаны термодинамические и кинетические теории зародышеобразования, которое играет фундаментальную роль при образовании и росте кристалла.

Простая классическая модель кинетики процесса зародышеобразования развита в предположении, что кристаллические агрегаты новой фазы имеют те же состав, структуру и термодинамические свойства, что и объем материала. Работа образования критического кластера (ΔG^*) и его размер, в

данном случае, зависят от термодинамического пересыщения, соответствующего члену $zF\eta$ в электрохимическом случае, и от поверхностной энергии (σ):

$$\Delta G^* = F(\theta) \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(\rho z F \eta)^2}, \quad (1.13)$$

$$n^* = \frac{2\Delta G^*}{zF\eta}. \quad (1.14)$$

Здесь σ – межфазное натяжение на границе раздела кластер/раствор, η – электрохимическое перенапряжение, $F(\theta)$ – функция краевого угла θ , равная отношению объемов сферического критического зародыша и полной сферы того же радиуса кривизны. Предполагается, что образование зародышей протекает в обратимом процессе, когда некоторые агрегаты растут, а другие растворяются и не достигают критического размера, после которого рост зародыша становится необратимым [89, 90].

Атомистическая модель процесса зародышеобразования описывает кластеры, состоящие из небольшого числа атомов. Здесь размер критического зародыша имеет дискретный характер и не является непрерывной функцией пересыщения. Для процесса электрокристаллизации n^* можно записать как:

$$n^* = \frac{RT}{zF} \cdot \left(\frac{d \ln A}{d \eta} \right), \quad (1.15)$$

где A – скорость нуклеации.

Размеры критического зародыша, полученные в рамках классической и атомистической моделей, приводят к очень маленьким значениям n^* , обусловленным высокими величинами пересыщения, достигаемыми в процессе электрокристаллизации. В некоторых электрокристаллизационных системах при высоких перенапряжениях наблюдаются нулевые значения критического зародыша. Подобную ситуацию можно объяснить присутствием дефектов на поверхности электрода, выполняющих роль

активных центров, в которых осуществляется процесс зародышеобразования при достижении необходимого пересыщения. Примерами таких дефектов могут служить наноскопические структурные дефекты, ионы, примесные молекулы и инородные частицы на поверхности подложки. Высокие значения n^* наблюдаются при осуществлении электрокристаллизации на монокристаллических поверхностях при достаточно низких перенапряжениях вследствие низкой плотности дефектов [90].

При высоких значениях пересыщения в литературе рассматривают два предельных случая зародышеобразования. В первом – все активные места на поверхности электрода заняты зародышами новой фазы и осуществляется только процесс роста постоянного числа сверхкритических кластеров. Такая ситуация соответствует так называемому мгновенному зародышеобразованию. Во втором случае возникают новые зародыши, и нуклеация называется прогрессирующей. Существует множество теорий процесса фазообразования. Основная их задача – вывести уравнение, дающее соотношение ток – время при потенциостатическом образовании кластеров на рабочем электроде [91].

Одна из первых теорий зародышеобразования рассматривала зависимость тока роста единичного полусферического зародыша от времени в условиях замедленного разряда ионов при диффузионном контроле [92]. При дальнейшем развитии теории был рассмотрен рост ансамбля зародышей. Экспериментальные зависимости $I(t)$ обрабатывали в предположении о независимом росте N_0 кристаллитов, т.е. считали, что общий ток равен сумме индивидуальных токов роста зародышей. Тогда для мгновенной нуклеации, когда образование N_0 зародышей происходит со скоростью, значительно превышающей скорость их роста, получается выражение:

$$I_N(t) = N_0 I_1(t) \quad (1.16)$$

Для условий прогрессирующей нуклеации (сравнимые скорости зародышеобразования и роста) найдено выражение:

$$I_N(t) = AN_\infty I_1(t) \cdot t, \quad (1.17)$$

где A – удельная (на один активный центр) скорость нуклеации, $I_1(t)$ – ток роста единичного зародыша, N_0 – число активных центров подложки. Экспериментальная проверка показала [93-95], что, несмотря на хорошее согласие эксперимента и теории при описании роста единичных зародышей, $N_0 \cdot I_1(t) \gg I_N(t)$ даже на начальных стадиях процесса. Это свидетельствует о существенном взаимном влиянии растущих зародышей [92].

Авторы работы [96] учли перекрывание полусферических диффузионных зон, возникающих вокруг растущих кристаллитов, и получили выражение для тока роста N_0 одновременно образовавшихся зародышей:

$$I_N(t) = zFc_v \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot [1 - \exp(-N_0 \pi k D t)], \quad (1.18)$$

где c_v – объемная концентрация электролита, D – коэффициент диффузии, $k = (8\pi c_v M / \rho)^{1/2}$ – константа скорости роста зоны.

При прогрессирующей нуклеации ток описывается выражением:

$$I_N(t) = zFc_v \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} AN_\infty \pi k' D t^2\right) \right], \quad (1.19)$$

где $k' = \frac{4}{3} (8\pi c_v M / \rho)^{1/2}$.

Дальнейшее развитие эта теория получила в работе [97]. При рассмотрении диффузионно-контролируемой нуклеации на ограниченном количестве активных центров подложки авторам удалось вывести систему трансцендентных уравнений, решение которой позволяет независимо друг от друга рассчитать величины A и N_0 по экспериментально определяемым координатам максимума токового транзientа [92]. Важным достоинством этой теории является возможность описания процесса потенциостатического зарождения и роста при диффузионном контроле в общем виде:

$$I = zFc_v \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{(1 - e^{-At})}{A} \right] \right\} \right). \quad (1.20)$$

Мгновенная и прогрессирующая нуклеации являются частными предельными случаями.

Данная теория была подвергнута критике в [98], поскольку в модели Шарифкера и Мостани [97] толщина диффузионного слоя при перекрывании полусферических диффузионных зон является только функцией времени. Однако авторы [98] считают подобное допущение некорректным, поскольку диффузионный слой не может постоянно расширяться с одинаковой скоростью, особенно в случае прогрессирующего зародышеобразования. Согласно [98], толщина диффузионного слоя должна зависеть не только от t , но и от скорости (A) зародышеобразования, исключая случая реализации механизма мгновенного зародышеобразования. Поэтому авторы [98, 99], пришли к выводу, что математическое выражение для тока, удовлетворяющее данному условию, должно выглядеть следующим образом:

$$i(t) = \frac{zFD^{1/2}c_v}{(\pi t)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta'} \left[1 - \exp(-\pi k D N_0 \Theta' t) \right] \quad (1.21)$$

где $\Theta' = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At}$ и $\Phi = 1 - \frac{\exp(-At)}{\sqrt{At}} \int_0^{\sqrt{At}} \exp(\lambda^2) d\lambda$ – интеграл Доусона.

В [100], однако, при сравнении этих двух моделей было установлено, что теория [97] показывает лучшее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими расчетами, особенно в области максимума тока.

Позднее модель [97] была усовершенствована [101]. Авторы учли возможность протекания побочного процесса выделения водорода, рассматриваемого как независимый, и вывели математическое выражение для тока процесса 3D - зародышеобразования и роста в условиях контроля диффузии ионов металла:

$$i(t) = i_{Me}(t) + i_H(t). \quad (1.22)$$

Здесь $i_{Me}(t) = \theta(t)(2FD^{1/2}c_v)/(\pi t)^{1/2}$ – парциальный ток осаждения металла,

$i_H(t) = z_H F k_H \theta(t) \{(2c_v M)/(\pi \rho)\}^{1/2}$ – парциальный ток выделения водорода; k_H

– константа скорости выделения водорода;

$$\theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left(-\pi D N_0 \left(\frac{8\pi c_v}{\rho} \right)^{1/2} \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right) \right\} - \text{доля поверхности.}$$

Вышеописанные теории осаждения металла используют нестационарную диффузию по Коттрелю для описания суммарного потока к поверхности электрода.

Авторы [102] разработали модель зародышеобразования полусферических центров в условиях вынужденной конвекции. Согласно математическому выражению, полученному по аналогии с моделью Шарифкера и Мостани [97]:

$$i = zF \frac{cD}{\delta} \left[1 - \exp \left\{ -B\sqrt{t} \left(1 - e^{-At} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(At)^n}{n!(2n+1)} \right) \right\} \right], \quad (1.23)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, а

$B = 2\sqrt{2\pi} (Mc/\rho)^{1/2} \left[1 - \exp((-zF/RT)\eta) \right]^{1/2} D^{1/2} \delta N_0$, токовый транзиент должен

монотонно возрастать с выходом на предельный ток, зависящий только от силы перемешивания.

В работе [84] электрохимические процессы на растущем слое металла описаны как последовательность следующих стадий: зародышеобразование, образование устойчивых зерен, рост активных зерен, гибель активных зерен. Статистические уравнения скоростей процессов, зависящие от теоретической модели, обобщены выражением:

$$r_{nuc} = A_n \exp \left(-\frac{B_n}{\eta^{\alpha_n}} \right), \quad (1.24)$$

где r_{nuc} – скорость зародышеобразования – фактор, контролирующий размер зерна, структуру слоя и его свойства, A_n и B_n – постоянные, α_n – показатель

степени при перенапряжении. Уравнение (1.24) позволяет определить среднюю скорость роста и среднее время гибели активных зерен.

Кинетическая модель электрохимической нуклеации предложена в [103, 104]. Процесс электрохимического зародышеобразования проанализирован с точки зрения стохастического формирования кластеров различных размеров на поверхности электрода. В рамках предположения, что минимальное число частиц в кластере (n), необходимое для его способности к дальнейшему росту, изменяется от 1 до 25, а число ближайших соседей частицы $m = 6$, выражение для стационарного потока (j) записано как:

$$\ln j \approx \ln i_0 - \ln e + n \left(\ln \theta_0 + \frac{zF\eta}{RT} + 1 + 0.06n \right) + \frac{\alpha zF\eta}{RT}, \quad (1.25)$$

где i_0 – плотность тока обмена, θ_0 – степень заполнения поверхности при равновесном потенциале. Данное уравнение позволяет не только найти величину n в критическом зародыше, но и сделать выводы о реальных величинах плотности тока обмена и равновесного заполнения. Тем не менее ни классическая, ни атомистическая модели не дают возможности оценки этих величин [103].

1.5.2 Электрорекристаллизация никеля из водных растворов

Большое количество исследований посвящено изучению процесса зародышеобразования никеля из водных растворов различного состава [105-114]. В указанных работах для интерпретации экспериментальных результатов использовали теоретическую модель Шарифкера-Хиллса [96]. Вместе с тем полученные данные по кинетике электрорекристаллизации никеля противоречивы. В [106, 107] установлено, что электрорекристаллизация никеля осуществляется по механизму прогрессирующего 3-D зародышеобразования и роста, контролируемого диффузией. Однако в [105, 108] обнаружен механизм мгновенной нуклеации. В некоторых работах для определения

механизма зародышеобразования начальные участки экспериментальных транзиентов перестраивали в критериальных координатах $i - t^{1/2}$ или $i - t^{3/2}$. Линейная зависимость плотности катодного тока от $t^{1/2}$ указывает на механизм мгновенного зародышеобразования, от $t^{3/2}$ – прогрессирующего. В [109] и [110] таким образом был обнаружен механизм мгновенной нуклеации.

Столь противоречивые данные могут быть вызваны несколькими причинами, связанными с различными условиями проведения эксперимента. Во-первых, электроосаждение никеля проводили из растворов различного состава. Так, в [105-107] работ хроноамперограммы снимали из электролитов простых, сульфатных или хлоридных, солей никеля, тогда как в [109] электрокристаллизацию никеля осуществляли из аммонийно-сульфатных растворов. Авторы [110] осаждение никеля проводили из кислых сульфатных электролитов, содержащих глицин как комплексообразующий агент. А в [108] в электролит никелирования в качестве органических добавок добавляли кумарин, сахарин натрия и калий натрий виннокислый. Другой причиной расхождения данных может служить проведение электроосаждения металла на подложках различной природы: на Cu [105, 108], на стеклоуглероде [107, 109] и на Pt/Si(100) [106]. И, наконец, ни в одной из перечисленных работ не учитывали протекание побочных процессов, вызывающих отклонения от модели Шарифкера-Хиллса в нормированных координатах, отмеченных в некоторых исследованиях [107, 109]. В [107] данное явление связывают с замедлением скорости диффузии Ni^{2+} из-за возможного образования комплекса с Cl^- , а авторы [109] – с параллельной реакцией выделения водорода.

Существенное влияние на процесс электрокристаллизации никеля оказывает состав электролита. Никель способен адсорбировать любые типы химических частиц, располагающихся близко к границе $Ni^{2+} - Ni$ из-за высокого значения поверхностной энергии. Таковыми могут быть H^+ , OH^- , ад-ионы металлов, анионы, добавки и т.д. Основная проблема заключается в

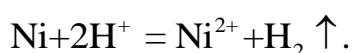
выявлении частицы, оказывающей наибольшее влияние на формирование структуры покрытия при заданных условиях электролиза. В работе [111] уделено внимание природе частиц, ингибирующих процесс электрокристаллизации никеля, а так же их влиянию на структурные характеристики осадков, полученных из электролита Уоттса. Установлено, что формирование структуры никелевых покрытий происходит в условиях конкурентного роста, зависящего от состава катодного слоя, который, в свою очередь, определяется величиной прикатодного рН и электрохимическим балансом различных катодных реакций, протекающих при заданном потенциале. Те или иные частицы могут адсорбироваться на поверхности и блокировать центры роста, снижать скорость распространения ступеней или модифицировать активность выступающих структурных дефектов. На основе рентгеноструктурного анализа и исследований на электронном микроскопе толстых никелевых осадков авторы [111] делают предположение, что ингибитором при формировании текстуры [100] выступает интермедиат $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$. Частицы, образовавшиеся в катодном слое в результате выделения водорода, такие как H_{ads} и газообразный H_2 , стабилизируют рост $\langle 110 \rangle$ и [210] соответственно. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ингибирует каждую моду роста, за исключением текстуры $\langle 211 \rangle$, которая замещается на $\langle 111 \rangle$ в присутствии органических добавок [111].

Авторами [112] с помощью сканирующей электронной микроскопии обнаружен островковый рост никелевых кристаллитов различного размера на поверхности стеклоуглерода из хлоридных и сульфатных растворов. Результаты импедансных измерений позволили предположить, что при рН 5.0 и низких перенапряжениях основным ингибитором процесса формирования никеля является адсорбированный водород (H_{ads}). Однако ингибирование является не полным, поскольку затем происходит коалесценция 3D зародышей с образованием черной пленки порошкообразного никеля. При высоких же перенапряжениях наблюдается выпадение осадка, соответствующего $\text{Ni}(\text{OH})_x$, полностью блокирующего

поверхность электрода, с последующим выделением пузырьков водорода, приводящих к формированию питтинговых отверстий и образованию трещин.

Авторы [113] изучали процесс электроосаждения никеля и гидроксида никеля в водных кислых сульфатно-хлоридных растворах на стеклоуглероде и титане. Показано, что при высоких значениях плотности тока и при превышении величины рН гидратообразования начинается процесс электрокристаллизации $\text{Ni}(\text{OH})_2$, скорость роста которого зависит от концентрации гидроксид-ионов в растворе. Покрыв большую долю поверхности электрода, слой гидроксида никеля перестает расти. За этим следует резкое снижение интенсивности тока, поскольку дальнейший рост никеля возможен лишь на участках, не покрытых $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Исследование зародышеобразования и роста никеля в гальваностатических условиях в кислых сульфатных электролитах на аморфном углероде и поликристаллической серебряной подложке показало, что на начальных этапах электроосаждения происходит растворение кластеров никеля, входящих в зоны экранирования растущих островков, по реакции [114]:



Авторы отмечают, что решающим фактором в достижении быстрой коалесценции осадка является пассивация поверхности подложки за счет процесса образования гидроксида никеля, который доминирует над нуклеационным процессом [114].

В [115] указано, что если на аморфных подложках зарождение пленок никеля происходит по островковому механизму, то на медной подложке – с образованием двумерных зародышей. Однако в обоих случаях критический радиус зародыша очень мал и сравним с эффективным радиусом атома никеля.

Заключение

Имеющиеся к настоящему времени теоретические и экспериментальные данные по кинетике электроосаждения никеля из водных электролитов, содержащих аминокарбоновые и карбоновые кислоты, недостаточны и порой противоречивы. Это обусловлено тем, что органические кислоты сложным образом могут влиять на процесс, как за счет образования комплексов различной устойчивости, так и посредством изменения буферных свойств электролитов, рН гидратообразования никеля. Не выяснена также их роль в параллельно протекающей реакции выделения водорода. Весьма различны точки зрения исследователей о механизме зародышеобразования никеля даже из его простых солей, а из комплексных растворов практически отсутствуют.

Это и определило постановку настоящей работы, цель и конкретные задачи которой сформулированы во введении.

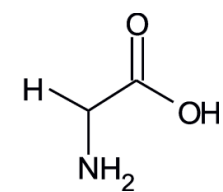
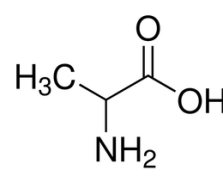
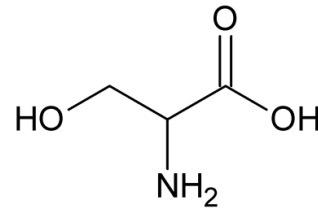
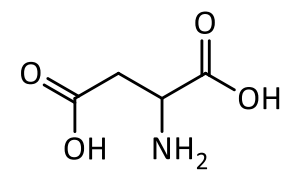
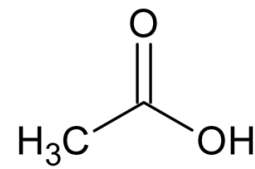
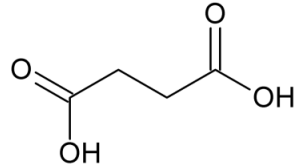
Глава 2 Объекты и методы исследования

2.1 Исследуемые системы

В качестве исследуемых систем были выбраны электролиты, содержащие $0.08 \text{ моль/дм}^3 \text{ NiCl}_2$ и одну из органических кислот (H_xL), указанных в таблице 2.1, концентрации которых варьировали от 0.02 до 0.60 моль/дм^3 .

Таблица 2.1

Органические кислоты, используемые в работе

Название	Обозначение	Структурная формула
Глицин (аминоуксусная кислота)	HGly	
α – аланин (α – аминопропионовая кислота)	HAla	
Серин (α -амино- β -оксипропионовая кислота)	HSer	
Аспарагиновая кислота (аминобутандиовая кислота)	H ₂ Asp	
Уксусная кислота (этановая)	HAc	
Янтарная кислота (1,4-диоксибутановая)	H ₂ Succ	

Растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации "х.ч." и "ч.д.а." (массовая доля основного вещества – не менее 99.5%). Значения рН 5.5 достигали прибавлением 10%-ных растворов NaOH и HCl и контролировали универсальным иономером ЭВ-74 (точность ± 0.05).

Из-за ограниченной растворимости аспарагиновой кислоты в воде (0.04 М при 25°C) приготовление растворов осуществляли растворением белого порошка H_2Asp в 10 %-ном растворе NaOH с последующим добавлением соли никеля и доведением рН электролита до необходимого значения 5 % - ным раствором HCl. Для приготовления уксуснокислых растворов использовали ацетат натрия. Электролиты с глицином, аланином, серином и янтарной кислотой получали растворением данных органических кислот в бидистиллированной воде с последующим добавлением соли никеля и доведением рН электролита до необходимого значения 5 - 10 % - ным раствором NaOH.

2.2 Электроосаждение никелевых покрытий

Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной ячейке, изображенной на рис. 2.1. В качестве рабочих применяли никелевый ($s = 0.28 \text{ см}^2$) и медный ($s = 0.20 \text{ см}^2$) статичные электроды и вращающийся никелевый ($s = 0.64 \text{ см}^2$), вспомогательного – платиновую сетку, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.).

Перед исследованиями рабочий электрод подвергали стандартной механической зачистке на наждачной бумаге с последовательно уменьшающимся размером зерна, а затем полировали на мягкой замше, после чего обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электрод тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

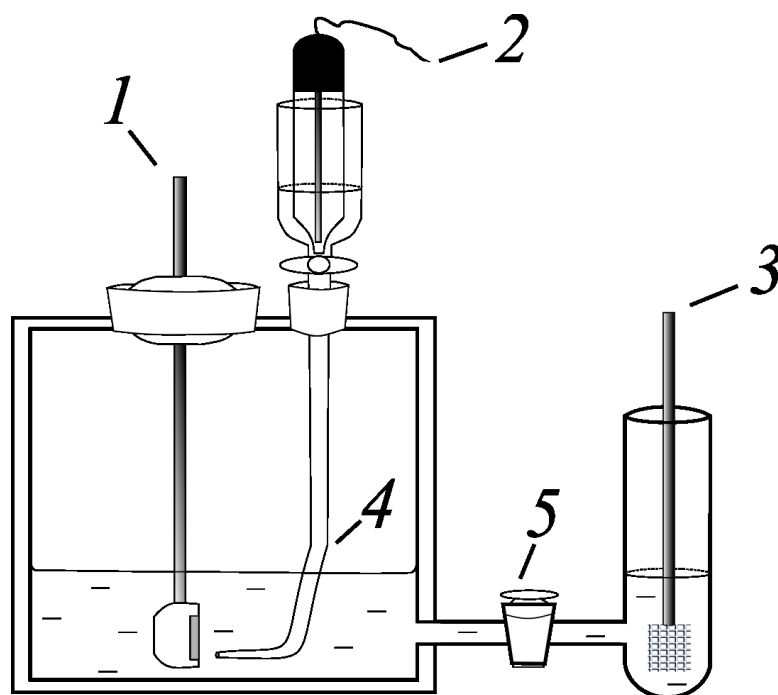


Рис. 2.1. Электрохимическая ячейка: 1 – рабочий электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – капилляр Лuggина-Габера; 5 – электролитический ключ.

Подготовленный рабочий электрод опускали в раствор, дожидались установления постоянного значения потенциала, принимаемого за стационарное, и получали i, E – или i, t – кривые с помощью потенциостатического комплекса IPC-Compact.

Для изучения кинетики и механизма электроосаждения никеля из растворов с органическими кислотами снимали потенциодинамические кривые на никелевом электроде в катодном и анодном направлении (рис. 2.2). Скорость сканирования потенциала (v) изменяли от 0.002 до 0.100 В/с, скорость вращения дискового электрода (ω) – от 0 до 25 об/с. Для более точного определения параметров вольтамперограмм катодные и анодные i, E – кривые дифференцировали и перестраивали в координатах $\frac{di}{dE} - E$. О величине потенциала пика (E_p) судили по точке пересечения кривой с осью абсцисс (рис. 2.3).

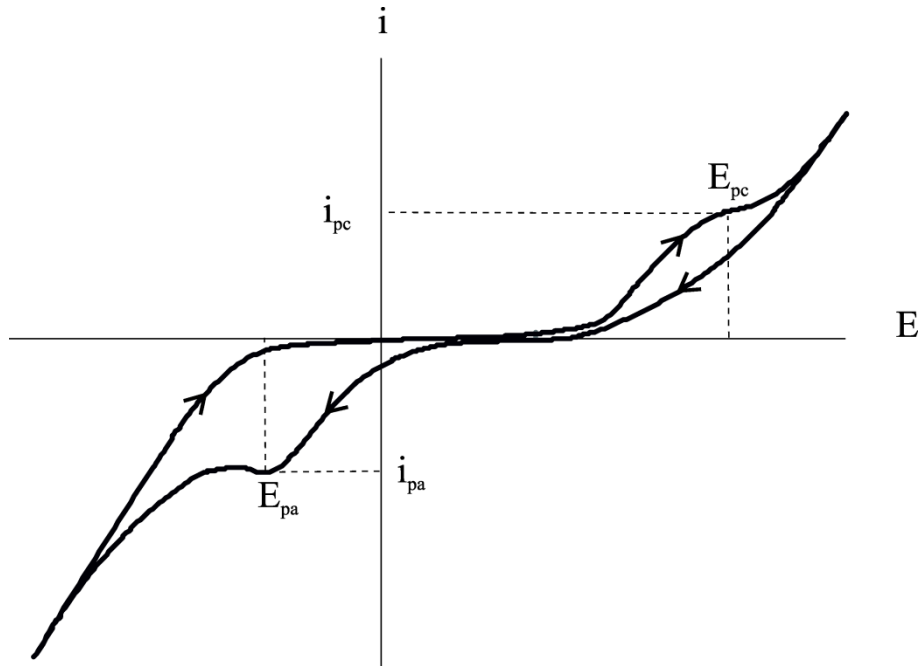


Рис. 2.2. Типичная циклическая потенциодинамическая кривая, регистрируемая в растворах с органическими кислотами.

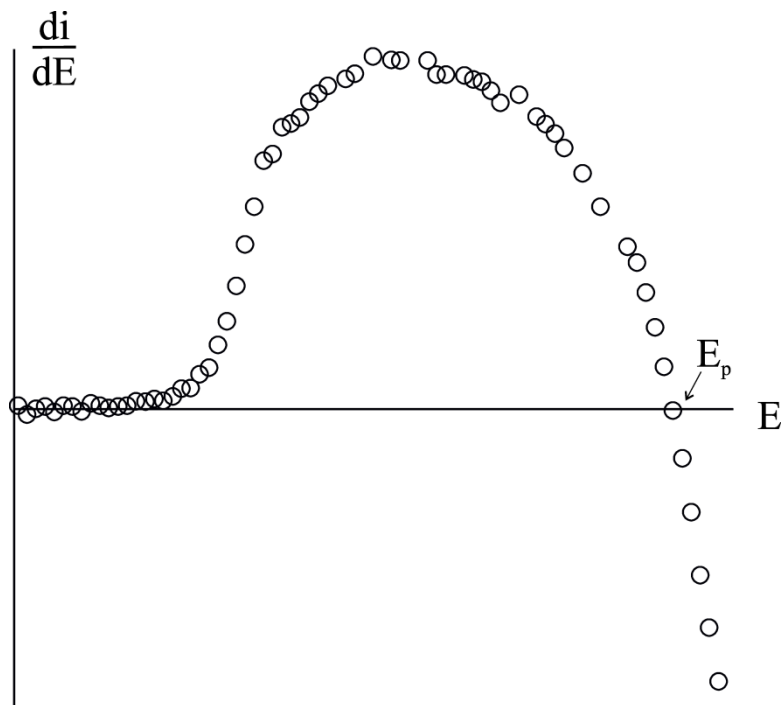


Рис 2.3. Типичный вид катодной кривой прямого хода, перестроенной в координатах $\frac{di}{dE} - E$.

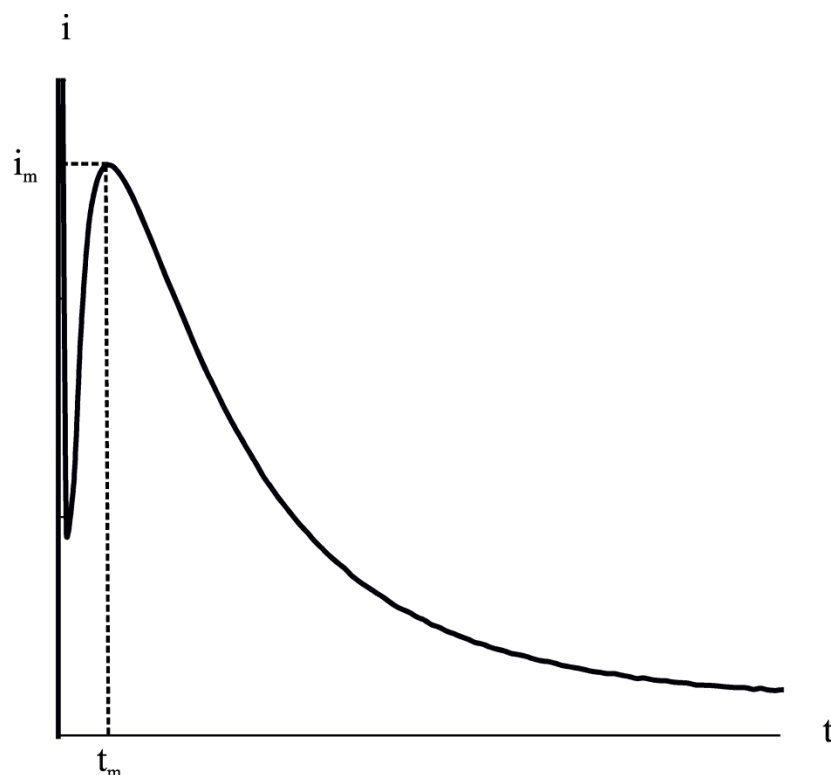


Рис. 2.4. Типичная хроноамперограмма, регистрируемая из растворов с органическими кислотами (i_m – ток максимума; t_m – время максимума).

Исследование кинетики и механизма зародышеобразования никеля проводили хроноамперометрическим методом. Хроноамперограммы получали при постоянном потенциале в интервале от -0.85 В до -1.24 В (рис. 2.4).

2.3 Гравиметрический метод определения выхода металла по току

Исследование выхода никеля по току проводили в электролитах, содержащих 0.08 М NiCl_2 и 0.20 М H_xL . Использовали растворы с рН 5.5.

Покрyтия осаждали на медные пластинки размером 1×1 см². Перед исследованиями пластинку протравливали в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (3 : 1) и обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции Cu -пластины тщательно промывали бидистиллированной водой.

Осаждение проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах при помощи источника питания Б5-47 и потенциостатического комплекса ИРС-Compact. Плотность катодного тока варьировали в интервале от -2.5 до -25 мА/см², потенциал осаждения изменяли от -0.70 до -1.25 В.

Величину выхода металла по току определяли гравиметрическим методом по отношению массы осажденного покрытия к массе металла, теоретически возможной для данных условий электролиза, рассчитанной по закону Фарадея:

$$ВТ = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{zF(m_2 - m_1)}{Q \cdot M} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса пластинки до осаждения, г; m_2 – масса пластинки с осадком, г; $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества, пропускаемого через систему, Кл; I – сила тока, А; τ – время осаждения, с; $z = 2$; $M = 59$ г/моль.

2.4 Исследование структуры, морфологии и состава покрытий

Для анализа структуры, морфологии и состава Ni – покрытий их осаждали на медные пластины $s = 2$ см² в гальваностатическом (при $i = -12.5$ мА/см²) и потенциостатическом (при $E = -1.00$ В) режимах в течение 20 мин из электролитов, содержащих 0.08 моль/л NiCl₂·6H₂O и 0.20 моль/л H_xL (табл. 2.1).

Для проведения рентгенофазового анализа свежесозаженных покрытий никеля в работе применяли дифрактометр Empyrean фирмы PANalytical (фокусируемый пучок, система по Брэггу-Брентано, радиус 240 мм). Рентгенограммы получали с использованием Cu(K_α) излучения ($\lambda_{\text{ср}} = 1.54060$ А). Типичные параметры съёмки рентгенограмм: 35кВ, 30мА; шаг 0.026 градусов.

Расчет среднего размера кристаллитов для всех полученных образцов проводили с использованием формулы Шеррера [116] по полной ширине на

половине высоты характерных дифракционных пиков (111), (200), (220) соответствующих значению 2θ около 44.49° , 51.85° , 76.38° соответственно:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

Здесь d - средний размер (диаметр) кристаллитов в нм, $K = 0.95$ – константа Шеррера, значение которой зависит от формы частицы (кристаллита, домена) и от индексов (hkl) дифракционного отражения; $\lambda = 0.154060$ нм – длина волны рентгеновского излучения; b - полная ширина на половине высоты максимума (полуширина отражения) в радианах; θ - угол отражения (Брэгговский угол) в радианах.

Для количественного описания структуры и кристаллографической ориентации никелевых осадков вычисляли относительный текстурный коэффициент (RTC), определяемый по уравнению [117]:

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{\text{прив.}}^{hkl}}{\sum_n I_{\text{прив.}}^{hkl}} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где $I_{\text{прив.}}^{hkl}$ – приведенная дифракционная интенсивность плоскости (hkl) .

Информацию о морфологии поверхности Ni – покрытий получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя прибор Jeol JSM-6510LV. Ускоряющее напряжение установлено на уровне 5кВ или 30кВ. Химический состав пленок находили методом энергодисперсионного анализа с применением приставки INCA 250 (15 кВ, 1 мкА). Трехмерные топографические особенности поверхности покрытий исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47H-PRO MDT в режиме АСМ.

2.5 Статистическая обработка результатов эксперимента

Статистическая обработка данных проводилась согласно [118] следующим образом.

1. Вычисление среднего значения из n измерений:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad (2.4)$$

2. Определение абсолютной погрешности для каждого измерения в отдельности:

$$\Delta x_i = |x_i - \bar{x}|; \quad (2.5)$$

3. Определение среднеквадратичной ошибки:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}{n(n-1)}}; \quad (2.6)$$

4. Вычисление доверительного интервала (погрешность результата измерения):

$$\Delta x = \tau_{\alpha, n} \cdot S_n; \quad (2.7)$$

где $\tau_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, α – коэффициент надежности, или доверительная вероятность. При вычислении границ доверительного интервала коэффициент надежности принимался равным $\alpha = 0.95$.

Глава 3 Физико-химические свойства электролитов никелирования с органическими кислотами различной природы

Глава посвящена исследованию ионных равновесий в электролитах никелирования, содержащих аминокарбоновые (HGly, HAla, HSer, H₂Asp) и карбоновые (H₂Succ, HAc) кислоты, установлению их влияния на буферные свойства и величину рН гидратообразования.

3.1 Сравнительная характеристика комплексов никеля

Для процесса электроосаждения важны такие характеристики комплексов как структура и прочность. Как было описано ранее, глицин, α-аланин и серин координируются с никелем через атом азота α-аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы, образуя пятичленные хелатные комплексы состава¹: [NiL]⁺, [NiL₂]⁰, [NiL₃]⁻ (рис. 3.1). Прочность комплексов увеличивается при переходе от моно- к трилигандным частицам (табл. 3.1). При этом самые устойчивые комплексы ионы никеля образуют с глицином. Для α-аланина и серина различаются величины констант устойчивости комплексных ионов ([NiL₃]⁻), а моно- и билигандных совпадают. Однако аминокислоты отличаются химическим составом бокового радикала, что в свою очередь может влиять на их характеристики как лигандов. При этом выявляется корреляция величин рK_a α-аминогрупп соответствующих кислот с константами обратными скорости их образования (k₋₀₁) (рис. 3.2). Чем больше основность группы, тем меньше константа скорости образования комплекса.

Таблица 3.1

¹ Для простоты мы здесь не указываем молекулы воды, входящие в состав всех комплексов.

Константы ионизации органических кислот (pK_{ai}) и константы устойчивости их комплексов с ионами никеля ($\lg \beta_i$) в водной среде при 25°C и ионной силе $I = 0.10 \text{ M}$

Органическая кислота	Равновесие	pK_{ai}	Равновесие	$\lg \beta_i$	Литература
HGly	$H^+ + Gly^- = HGly^\pm$	9.56	$Ni^{2+} + Gly^- = [NiGly]^+$	5.78	[1]
	$H^+ + HGly^\pm = H_2Gly^+$	2.36	$Ni^{2+} + 2Gly^- = [NiGly_2]^0$	10.58	
			$Ni^{2+} + 3Gly^- = [NiGly_3]^-$	14.00	
HAla	$H^+ + Ala^- = HAla^\pm$	9.70	$Ni^{2+} + Ala^- = [NiAla]^+$	5.40	
	$H^+ + HAla^\pm = H_2Ala^+$	2.31	$Ni^{2+} + 2Ala^- = [NiAla_2]^0$	9.90	
			$Ni^{2+} + 3Ala^- = [NiAla_3]^-$	12.90	
HSer	$H^+ + Ser^- = HSer^\pm$	9.05	$Ni^{2+} + Ser^- = [NiSer]^+$	5.40	
	$H^+ + HSer^\pm = H_2Ser^+$	2.13	$Ni^{2+} + 2Ser^- = [NiSer_2]^0$	9.90	
			$Ni^{2+} + 3Ser^- = [NiSer_3]^-$	13.10	
H ₂ Asp	$H^+ + Asp^{2-} = HAsp^-$	9.62	$Ni^{2+} + Asp^{2-} = [NiAsp]^0$	7.15	
	$H^+ + HAsp^- = H_2Asp^\pm$	3.70	$Ni^{2+} + HAsp^- = [NiHAsp]^+$	11.20	
	$H^+ + H_2Asp^\pm = H_3Asp^+$	1.94	$Ni^{2+} + 2Asp^{2-} = [NiAsp_2]^{2-}$	12.39	
HAc	$H^+ + Ac^- = HAc$	4.76	$Ni^{2+} + Ac^- = [NiAc]^+$	1.43	[33]
			$Ni^{2+} + 2Ac^- = [NiAc_2]^0$	2.12	
H ₂ Succ	$H^+ + Succ^{2-} = HSucc^-$	5.64	$Ni^{2+} + Succ^{2-} = [NiSucc]^0$	1.84	[26]*
	$H^+ + HSucc^- = H_2Succ$	4.21	$Ni^{2+} + HSucc^- = [NiHSucc]^+$	6.39	

[26]* – данные при 20°C

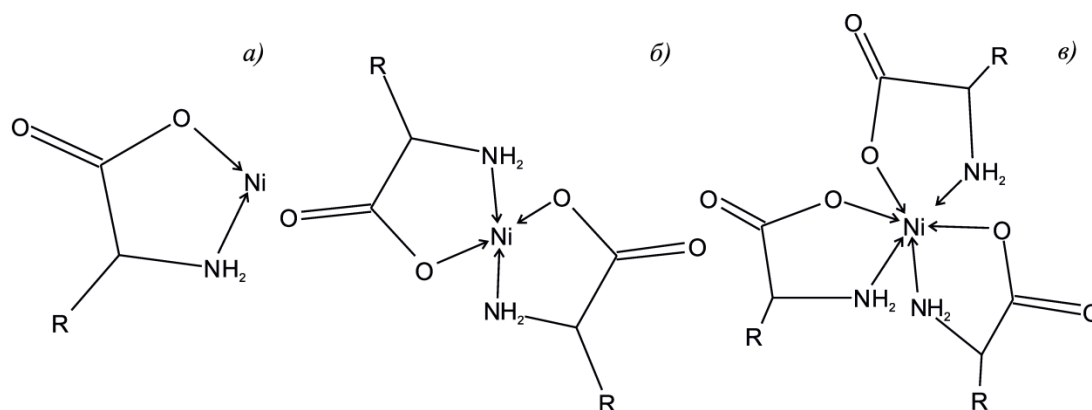


Рис. 3.1. Структуры комплексов никеля с различным количеством лигандов: а) $[\text{NiL}]^+$, б) $[\text{NiL}_2]^0$ и в) $[\text{NiL}_3]^-$; R – боковой радикал аминокислот, равный (H) – для глицина, (CH_3) – для α -аланина и (HO-CH_2) – для серина.

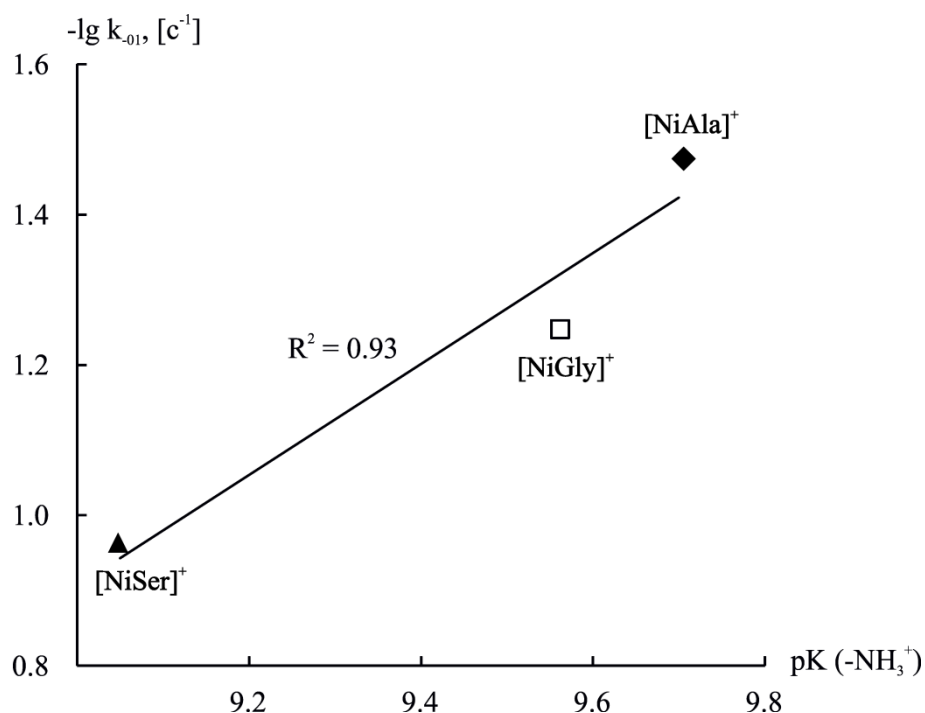


Рис. 3.2. Зависимость величины константы обратной скорости образования (k_{-01}) комплексных ионов от основности α -аминогруппы для монолигандных комплексов никеля с глицином, α -аланином и серином при 25°C и ионной силе, равной 0.1 М [119].

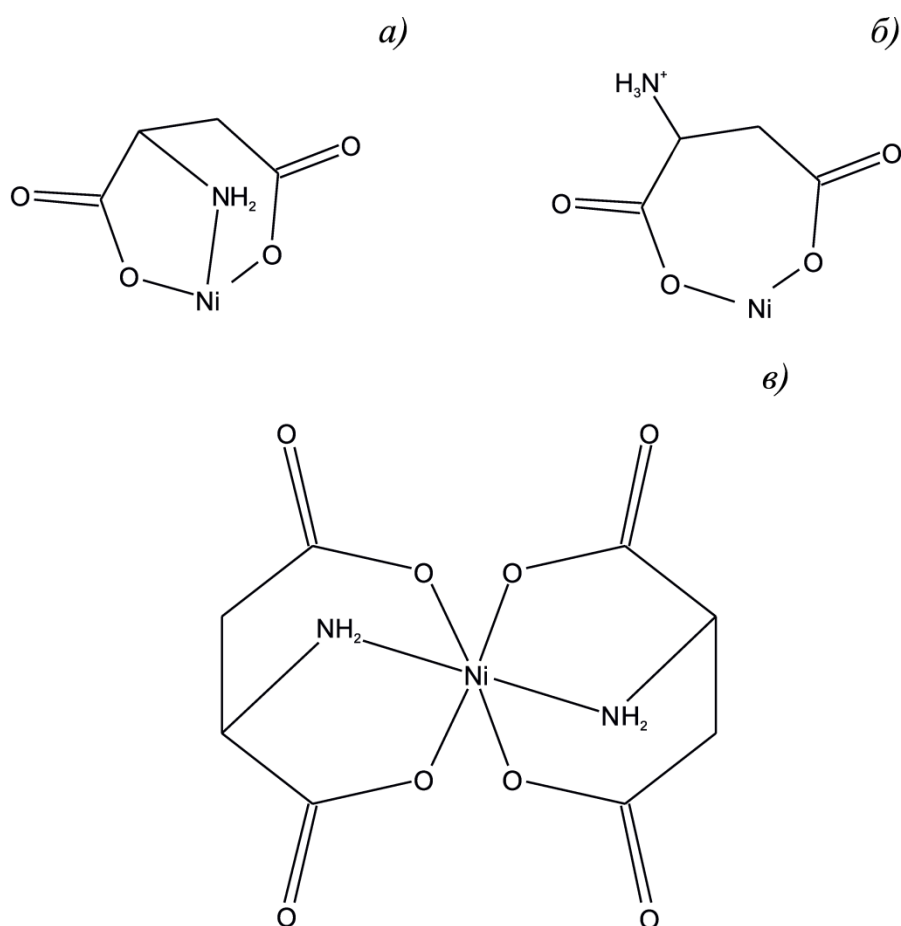


Рис. 3.3. Структуры комплексов никеля с аспарагиновой кислотой: *a)* $[\text{NiAsp}]^0$; *б)* $[\text{NiHAsp}]^+$; *в)* $[\text{NiAsp}_2]^{2-}$ [8].

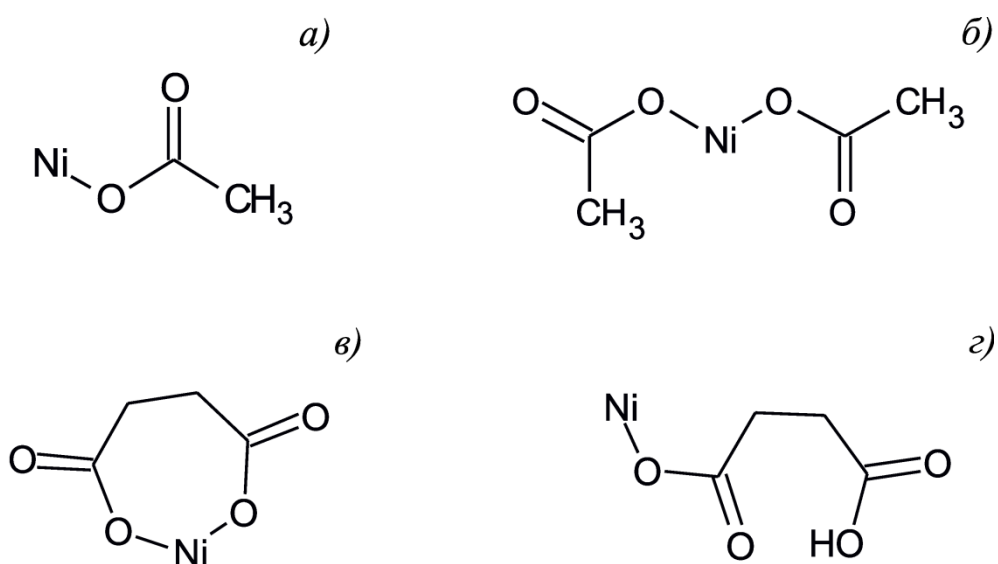


Рис. 3.4. Структуры ацетатных (*a*, *б*) и сукцинатных (*в*, *г*) комплексов никеля: *a)* $[\text{NiAc}]^+$; *б)* $[\text{NiAc}_2]^0$; *в)* $[\text{NiSucc}]^0$; *г)* $[\text{NiHSucc}]^+$ (протонированный комплекс никеля).

Иными словами, разрушение связи металл – лиганд при взаимодействии с молекулами растворителя наиболее быстро осуществляется для комплексов с аланином и наиболее медленно – с серином.

Аспарагиновая кислота, представляющая собой дикарбоновую аминокислоту, содержащую две карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) и одну аминогруппу ($-\text{NH}_2$), образует комплексы: $[\text{NiAsp}]^0$ и $[\text{NiAsp}_2]^{2-}$ (рис. 3.3 а, в). Она проявляет себя как тридентатный лиганд в комплексах с ионами никеля, что сказывается на величинах $\lg \beta_{[\text{NiAsp}_j]^{2-2j}}$. Кроме того анион HAsp^- так же может выступать лигандом по отношению к ионам никеля (рис. 3.3 б). Координация при этом осуществляется по α - и β -карбоксильным группам аспарагиновой кислоты [8, 30, 31].

Уксусная и янтарная кислоты имеют одинаковые углеродные скелеты соответственно с аминокислотами аспарагиновой и аспарагиновой кислотами. У ацетат- и сукцинат-ионов способности к комплексообразованию с никелем выражены значительно слабее. Ацетат-ионы являются монодентатными лигандами, а ионы Succ^{2-} , хоть и бидентатны, но образуют неустойчивые 7-членные циклы (рис. 3.4), поэтому их комплексы не прочны. Так же как и аспарагиновая кислота, янтарная способна образовывать однопротонированный комплекс никеля $[\text{NiHSucc}]^+$, который является менее устойчивым, чем $[\text{NiHAsp}]^+$ (табл. 3.1).

3.2 Ионный состав исследуемых электролитов

Расчет ионного состава исследуемых электролитов проводился с использованием уравнений материального баланса (3.1, 3.2) по ионам никеля и L^z (где L^z – Gly^- , Ala^- , Ser^- , Asp^{2-} , Ac^- или Succ^{2-}), протонного равновесия (3.3) и уравнения электронейтральности [120]:

$$C(\text{Ni}) = [\text{Ni}^{2+}] + \sum_{j=1}^m [\text{NiL}_j^{2-jz}] + [\text{NiHL}^+]; \quad (3.1)$$

$$C(H_xL) = [L^{z-}] + \sum_{x=1}^n [H_xL^{x-z}] + [NiHL^+]; \quad (3.2)$$

$$[H^+] = C(H_xL) + [OH^-]. \quad (3.3)$$

Здесь x – число атомов водорода в различных формах кислот, j – число лигандов в комплексе.

Были рассчитаны концентрации различных форм кислот и комплексов никеля C_i в зависимости от аналитической концентрации органической кислоты H_xL в растворе. Полученные данные представлены в виде распределительных диаграмм (рис. 3.5, рис. 3.6).

Как видно (рис. 3.5), ионы никеля в исследуемых системах могут существовать одновременно в виде частиц различного состава. В зависимости от природы и содержания органической кислоты можно выделить поля доминирования той или иной формы. Так в области малых концентраций кислот ($C(HAla) \leq 0.10$ М, $C(HAc) \leq 0.08$ М, $C(HGly) \leq 0.06$ М, $C(HSer) \leq 0.04$ М) никель в растворах находится преимущественно в виде аквакомплекса $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. При увеличении концентрации H_xL ионы никеля сначала образуют монолигандные комплексные ионы ($[NiL]^+$), а затем – билигандные ($[NiL_2]^0$). Интервал концентраций, в котором доминируют монолигандные комплексы, уменьшается в ряду: $HAla > HGly \approx HAc > HSer$. В аспарагинатных и сукцинатных электролитах при $C(H_2L) > 0.08$ М ионы никеля практически полностью находятся в виде наиболее прочных комплексов $[NiHL]^+$ (рис. 3.5 г, е).

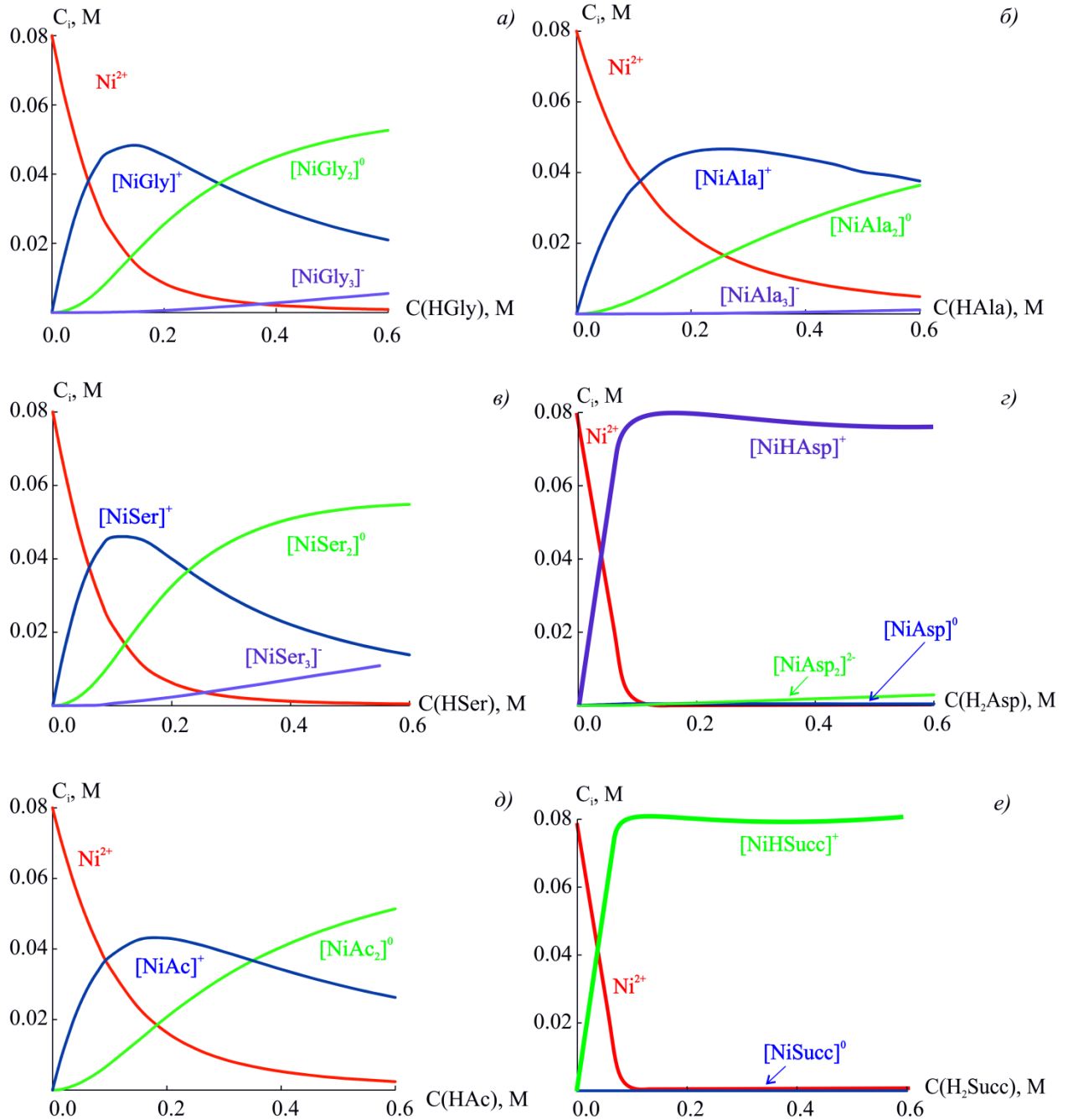


Рис. 3.5. Зависимости концентрации комплексов никеля с различными лигандами от содержания органических кислот в электролитах (рН 5.5).

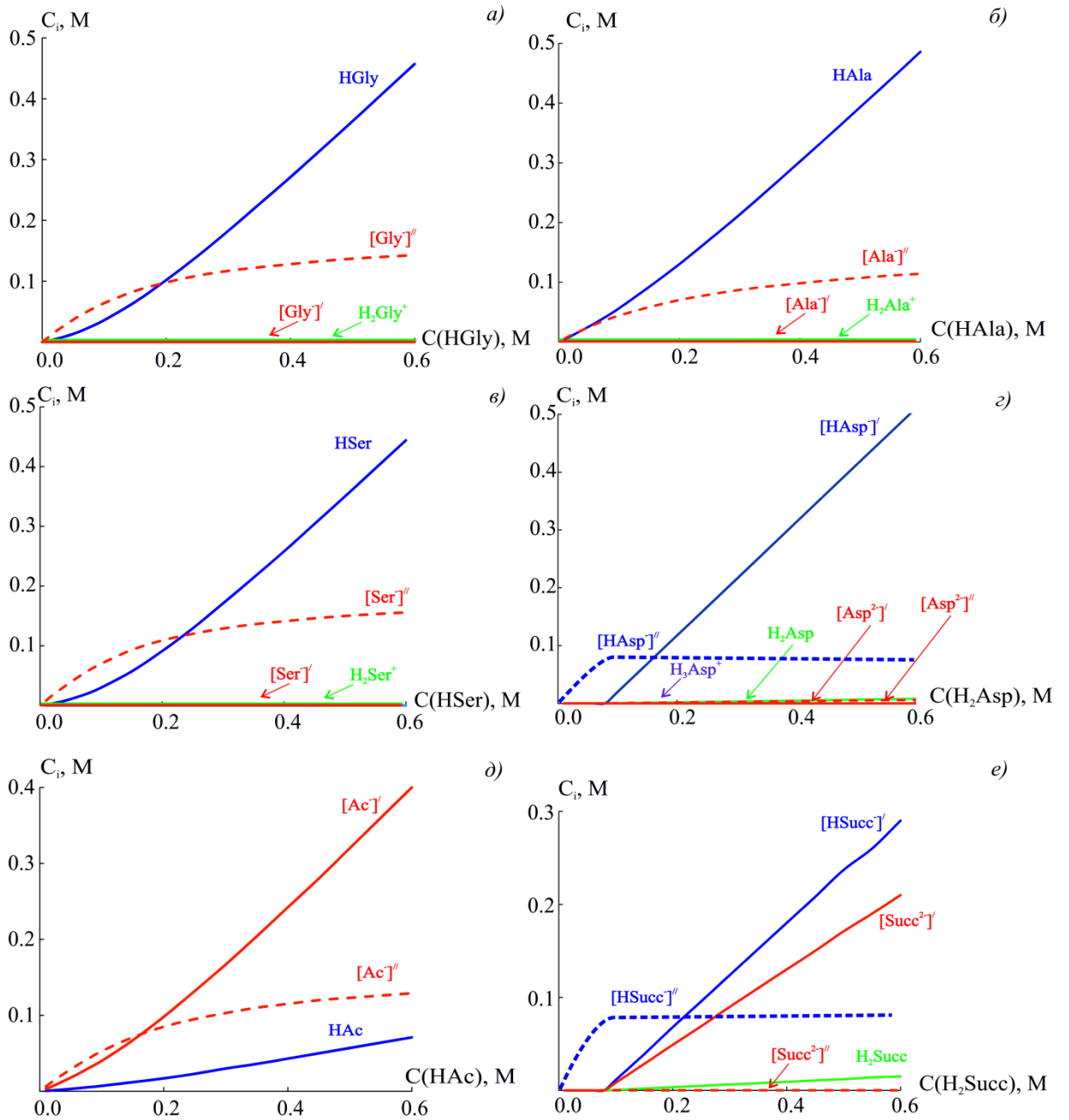


Рис. 3.6. Зависимости концентрации ионных форм органических кислот от их содержания в электролитах никелирования (рН 5.5).

Сами органические кислоты в электролитах никелирования могут находиться в протонированной (H_2Gly^+ , H_2Ala^+ , H_2Ser^+ , H_3Asp^+ , HAsp^- , HAc , H_2Succ , HSucc^-), депротонированной (Gly^- , Ala^- , Ser^- , Asp^{2-} , Ac^- , Succ^{2-}) и цвиттер-ионной (HGly^\pm , HAla^\pm , HSer^\pm , H_2Asp^\pm) формах. Поскольку анионы органических кислот принимают участие в комплексообразовании, для расчета их концентрации в электролите учитывали, что $[\text{H}_x\text{L}^{z-x}] = [\text{H}_x\text{L}^{z-x}]' + [\text{H}_x\text{L}^{z-x}]''$, где $[\text{H}_x\text{L}^{z-x}]'$ и $[\text{H}_x\text{L}^{z-x}]''$ – концентрации свободных, не входящих в состав комплексов, и связанных, входящих в состав комплексов, анионов кислот соответственно. Величина x изменяется от 0 до 1.

Из рис. 3.6 видно, что аминокислоты в депротонированной форме при выбранном значении pH существуют преимущественно в области концентраций $C(\text{HAla}) \leq 0.04 \text{ M}$, $C(\text{HGly}) \leq 0.15 \text{ M}$ и $C(\text{HSer}) \leq 0.20 \text{ M}$. При больших концентрациях α -аланин, глицин и серин принимают форму биполярного цвиттер-иона (рис 3.6 а – в). Отметим, что на всем интервале концентраций анионы аминокислот HL^{z-x} находятся в связанном состоянии $[\text{HL}^{z-x}]''$, т.е. входят в состав комплексов. Уксусная кислота в области исследуемых концентраций в электролитах никелирования существует преимущественно в депротонированной форме Ac^- (рис. 3.6 д). Причем при $C(\text{HAc}) \leq 0.15 \text{ M}$ большая часть анионов Ac^- находится в связанном состоянии $[\text{Ac}^-]''$. Но в отличие от электролитов с аминокислотами, достаточно велика концентрация анионов уксусной кислоты и в свободном состоянии. Аспарагиновая и янтарная кислоты при $C(\text{H}_2\text{L}) \leq 0.08 \text{ M}$ существуют в форме однопротонированного аниона, полностью находящегося в связанном состоянии $[\text{HL}^-]''$. С увеличением содержания кислот концентрация $[\text{HL}^-]''$ больше не изменяется и соответствует количеству никеля в электролите. Вместе с тем происходит резкое

накопление $[\text{HAsp}^-]'$ – для аспарагиновой, и $[\text{HSucc}^-]'$ и $[\text{Succ}^-]'$ – для янтарной кислот соответственно (рис. 3.6 *з, е*). Остальные формы кислот также присутствуют на всем интервале их концентраций, но в малых количествах.

Равновесный состав исследуемых электролитов можно так же количественно описать с помощью функции Бьеррума. Она характеризует среднее число лигандов, присоединенных к металлу, зависит только от концентрации свободного лиганда $[\text{L}^{z-}]'$ и не зависит от общей концентрации ионов металла и лиганда и концентрации свободных ионов металла [19]:

$$\bar{n} = \frac{\sum_m m \cdot \beta_m \left([\text{L}^{z-}]'\right)^m}{1 + \sum_m \beta_m \left([\text{L}^{z-}]'\right)^m}, \quad (3.4)$$

где $1 + \sum_m m \cdot \beta_m \left([\text{L}^{z-}]'\right)^m = \Phi(L)$ – функция, характеризующая глубину протекания комплексообразования в данной системе; β_m – константа устойчивости комплекса; $m = 1, 2, 3$. Для систем с янтарной и аспарагиновой кислотами учитывали присутствие комплексов с однопротонированным лигандом. Величину \bar{n} рассчитывали в таком случае по (3.5):

$$\bar{n} = \frac{\sum_m m \cdot \beta_m \left([\text{L}^{z-}]'\right)^m + \beta_{[\text{NiHL}^+]} \cdot K_{a_2} \cdot \left([\text{L}^{z-}]'\right) \cdot \left([\text{H}^+]\right)}{1 + \sum_m \beta_m \left([\text{L}^{z-}]'\right)^m + \beta_{[\text{NiHL}^+]} \cdot K_{a_2} \cdot \left([\text{L}^{z-}]'\right) \cdot \left([\text{H}^+]\right)}, \quad (3.5)$$

Значения функции Бьеррума для электролитов никелирования от содержания органических кислот представлены на рис. 3.7. В исследуемом диапазоне концентраций H_xL с ростом $C(\text{H}_x\text{L})$ величина \bar{n} изменяется от 0 до 2. Причем в ряду $\text{HAla} - \text{HAc} - \text{HGly} - \text{HSer}$ происходит более быстрое накопление билигандных частиц. В системах с аспарагиновой и янтарной кислотами величина \bar{n} достигает единицы при $C(\text{H}_2\text{L}) = 0.08 \text{ M}$ и далее не изменяется.

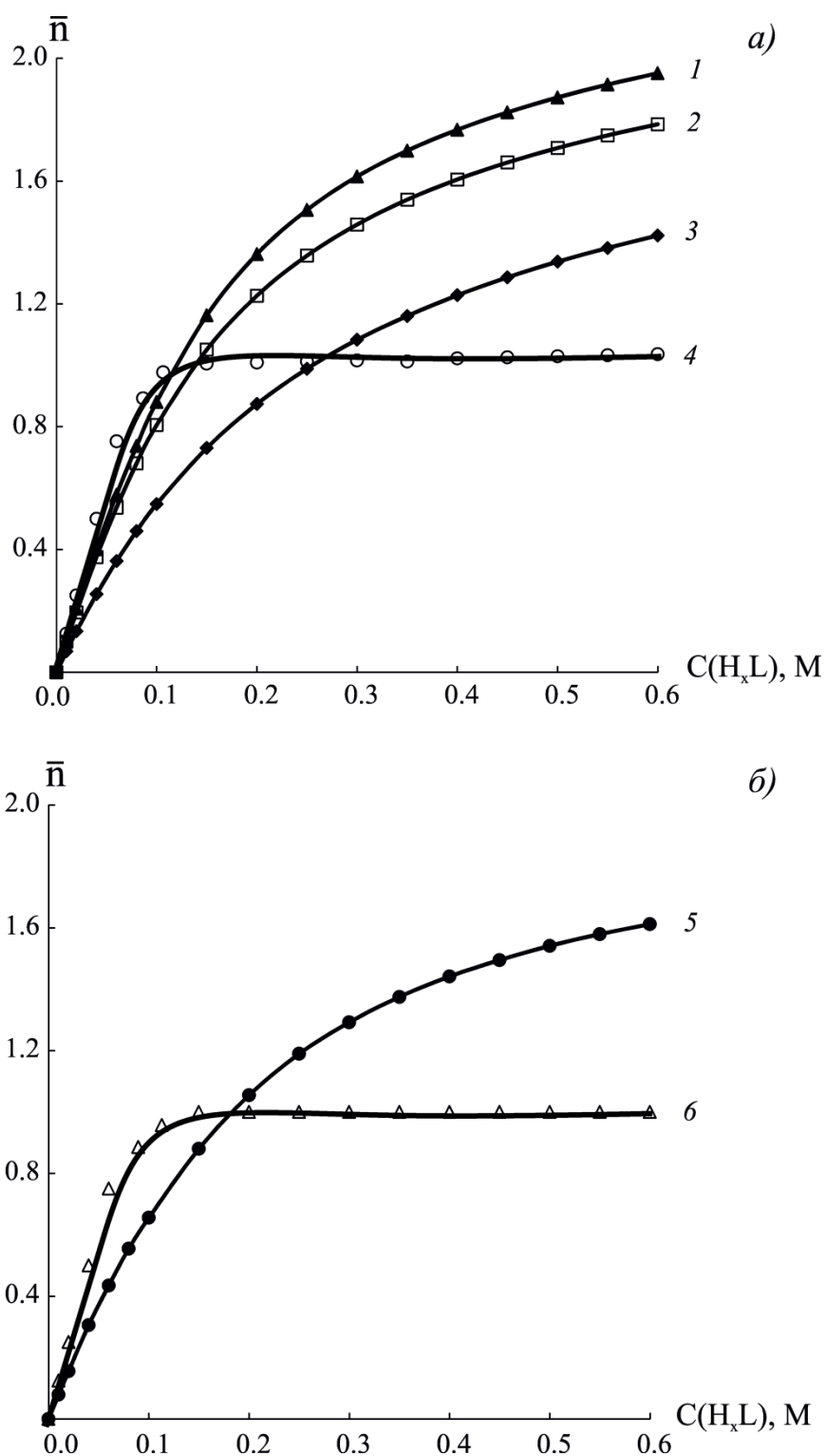


Рис. 3.7. Зависимости среднего числа лигандов, присоединенных к металлу, рассчитанные по уравнениям (3.4, 3.5), от концентрации аминокарбоновых кислот (а) : 1 – HSer (▲); 2 – HGly (□); 3 – HAla (◆); 4 – H₂Asp (○); и карбоновых кислот (б) : 5 – HAc (●); 6 – H₂Succ (Δ); в электролитах состава 0.08 М NiCl₂ + уМ H_xL.

3.3 Буферная ёмкость электролитов никелирования

Взаимодействие молекул органических кислот с ионами никеля существенно влияет на реализующиеся в системе ионные равновесия, а значит, и на величину буферной емкости. Водные растворы исследуемых кислот, участвуя в одном (HAc), двух (HGly, HAla, HSer, H₂Succ) и трёх (H₂Asp) ионных равновесиях (табл. 3.1) должны проявлять буферные свойства. По общепринятым представлениям область рН, в которой вещество проявляет буферное действие, определяется, с одной стороны, величиной константы его кислотности (основности), а с другой – отношением концентраций его протонированной и депротонированной форм и определяется соотношением:

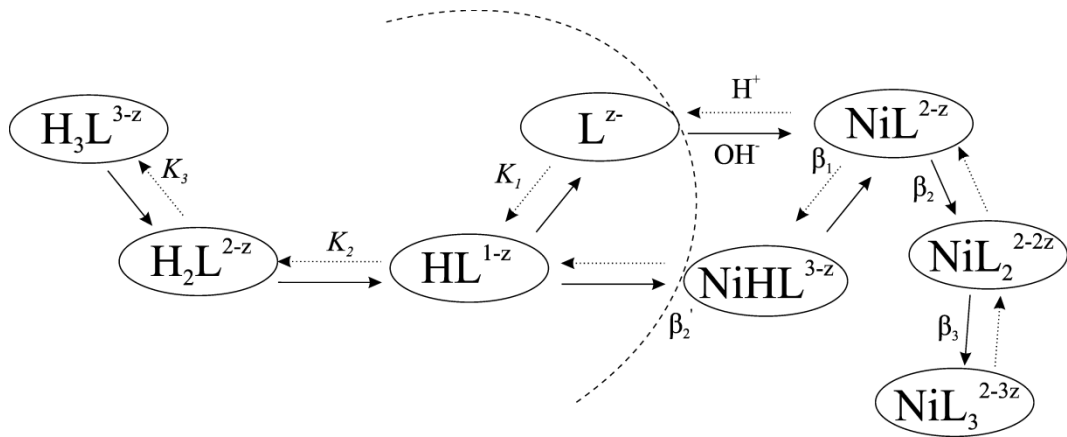
$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{H}_x\text{L}^{x-z}]}{[\text{L}^{z-}]}, \quad (3.6)$$

а величина буферной емкости при этом определяется соотношением:

$$\beta = \frac{\Delta x}{\Delta \text{pH}}. \quad (3.7)$$

Здесь Δx – количество введенной в раствор щелочи или сильной кислоты. Прибавление Δx моль щелочи вызывает эквивалентное увеличение равновесных концентраций ионов OH^- и L^{z-} и уменьшение концентраций ионов H^+ и H_xL^{x-z} , т.е. $\Delta x = \Delta([\text{OH}^-]) - \Delta([\text{H}^+]) + \Delta([\text{L}^{z-}]) - \Delta([\text{H}_x\text{L}^{x-z}])$ и $\Delta \text{pH} > 0$. При добавлении кислоты рН раствора уменьшается, а концентрации участников ионных равновесий меняются противоположным образом [54]. Буферная емкость системы максимальна при $[\text{L}^{z-}] = [\text{H}_x\text{L}^{x-z}]$, и очень мала, если в растворе преобладает один из компонентов сопряженной пары [121]. При введении в растворы органических кислот ионов никеля системы становятся более сложными за счет образования ряда комплексов Ni(II) с анионами кислот различного состава. При добавлении ионов H^+ и OH^-

смещение ионных равновесий в исследуемых электролитах можно представить следующей схемой:



Тогда величина буферной ёмкости будет зависеть не только от констант равновесия самих органических кислот, но и от устойчивости их комплексов с никелем. Поэтому для моделирования кривой буферной ёмкости проводилось численное решение системы уравнений, в которую входят выражения для констант диссоциации исследуемых кислот, констант устойчивости соответствующих комплексов с никелем (табл. 3.1), уравнения материального баланса (3.1 – 3.3) и электронейтральности. Полученное уравнение для расчета буферной ёмкости растворов имеет вид:

$$\beta = \frac{-\Delta \left(\sum_{x=1}^n x \cdot [H_x L] \right) - \Delta [NiHL^+] + \Delta [NiOH^+] - \Delta [H^+] + \Delta [OH^-]}{\Delta pH} \quad (3.8)$$

Как видно, величина β будет определяться изменением равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- , протонированных форм кислот и комплексов $NiOH^+$. Для сукцинатных и аспарагинатных растворов дополнительно учитывали образование комплексов $[NiHL]^+$, которые также дают вклад в величину буферной ёмкости. Экспериментальное подтверждение зависимости буферной ёмкости от рН ранее показано в [54, 55] для глицинатного электролита состава 0.08 М $NiCl_2$ + 0.20 М $HGly$.

На рис. 3.8 представлены расчетные зависимости буферной ёмкости электролитов никелирования от концентрации органических кислот. Как видно, они имеют различный характер для растворов с аминок- и карбоновыми кислотами. Для растворов с аминокарбоновыми кислотами (HGly, HAla, HSer, H₂Asp) величина β быстро увеличивается с ростом концентрации H_xL до ~ 0.20 М, а затем выходит на почти постоянное значение (рис. 3.8 а). В уксуснокислых растворах наблюдается монотонное возрастание β с увеличением C(H_xL). В случае с янтарной кислотой при C(H₂Succ) < 0.10 М буферная ёмкость практически равна нулю, но при изменении C(H₂Succ) от 0.10 до 0.60 М величина β увеличивается в 25 раз (рис. 3.8 б).

Буферная ёмкость электролитов зависит от общей концентрации кислоты и соотношения определенных ионных форм кислоты. Она максимальна, когда соотношение этих концентраций равно единице (3.7). Исследуемые электролиты имеют сложный ионный состав. Как видно из рис. 3.6, в исследуемых электролитах буферная ёмкость определяется равновесиями с участием связанного аниона аминокислоты $[L^{z-}]''$ и биполярного цвиттер-иона в растворах с HGly, HAla, HSer, и однопротонированного аниона – для систем с H₂Asp (рис 3.6 а – з). Возрастание β с увеличением C(H_xL) можно объяснить тем, что буферная ёмкость пропорциональна общей концентрации буферной смеси. С другой стороны, в растворах с аминокислотами концентрации $[HL^{1-z}]$ и $[L^{z-}]$ остаются соизмеримыми, а их отношение приближается к единице при C(H_xL) ≈ 0.20 М. При большей концентрации H_xL в растворах начинает преобладать цвиттер-ионная форма аминокислот. Поскольку доминирует только один из компонентов сопряженной пары, обеспечивающей высокие значения буферной ёмкости, рост величины β прекращается.

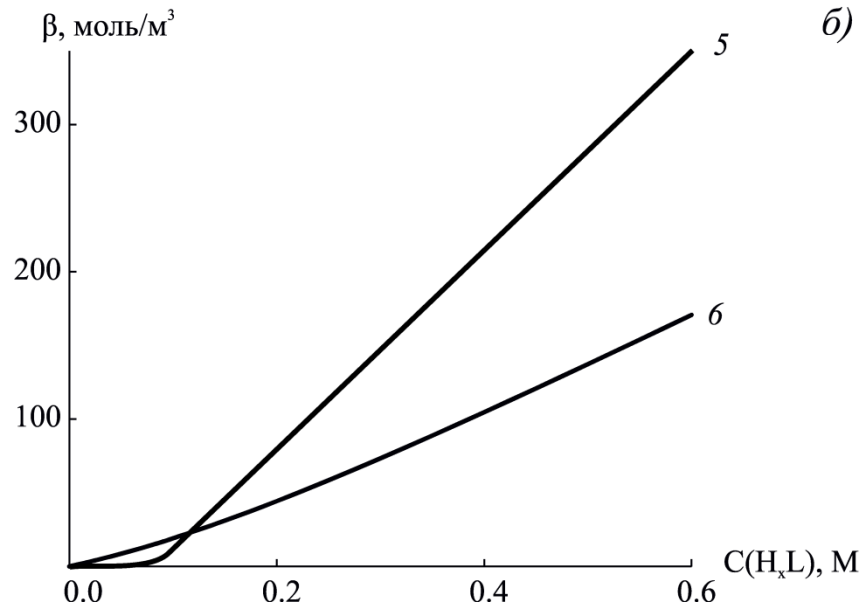
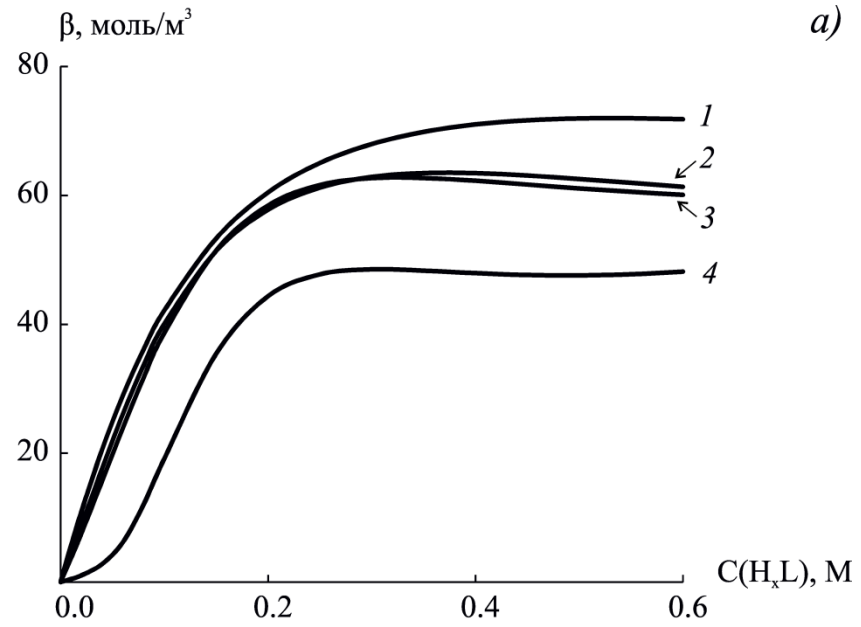


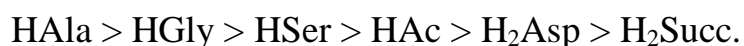
Рис. 3.8. Зависимость буферной емкости электролитов никелирования с
a) аминокарбоновыми кислотами: 1 – HAla; 2 – HGly; 3 – HSer; 4 – H₂Asp; и
б) карбоновыми кислотами: 5 – H₂Succ; 6 – HAc от концентрации органических кислот (рН 5.5).

Таким образом, при концентрации 0.20 М величина буферной емкости растворов с аминокислотами достигает максимального значения β_{\max} . По величине β_{\max} данные электролиты можно расположить следующим образом: $\text{HAla} < \text{HGly} < \text{HSer} < \text{H}_2\text{Asp}$. При этом выявляется корреляция с прочностью комплексов, образуемыми аминокислотами: чем больше прочность комплексов, тем меньше β_{\max} . Это объясняется тем, что увеличение константы устойчивости комплексов приводит к менее резкому изменению концентраций $[\text{HL}^{1-z}]$ и $[\text{L}^{z-}]$, что способствует снижению буферной ёмкости.

В уксуснокислых и сукцинатных электролитах буферная емкость растет с увеличением $\text{C}(\text{H}_x\text{L})$ во всем интервале концентраций и определяется соотношением равновесных концентраций с участием HAc и Ac^- . Причем депротонированная форма в равной степени присутствует как в связанном, так и в свободном состоянии (рис. 3.6 д). С увеличением содержания уксусной кислоты в электролитах никелирования концентрации всех её форм возрастают, способствуя увеличению буферной ёмкости.

В сукцинатных электролитах величина β определяется равновесиями с участием $[\text{Succ}^{2-}]'$ и $[\text{HSucc}^-]$ как в связанной в комплексах с никелем, так и в свободной формах. При $\text{C}(\text{H}_2\text{Succ}) < 0.10$ М янтарная кислота существует практически только в виде однопротонированного связанного аниона ($[\text{HSucc}^-]''$), поэтому буферная ёмкость близка к нулю в этой области концентраций. Далее её значение начинает резко возрастать, как и в случае уксуснокислого электролита.

Для сравнения буферных свойств электролитов с карбоновыми и аминокарбоновыми кислотами на рис. 3.9 приведены значения β при изомольном содержании H_xL в области их малых (рис. 3.9 а) и более высоких (рис. 3.9 б) концентраций. В целом при $\text{C}(\text{H}_x\text{L}) = 0.10$ М буферная емкость растворов с аминокислотами выше, чем с карбоновыми и монотонно уменьшается в ряду:



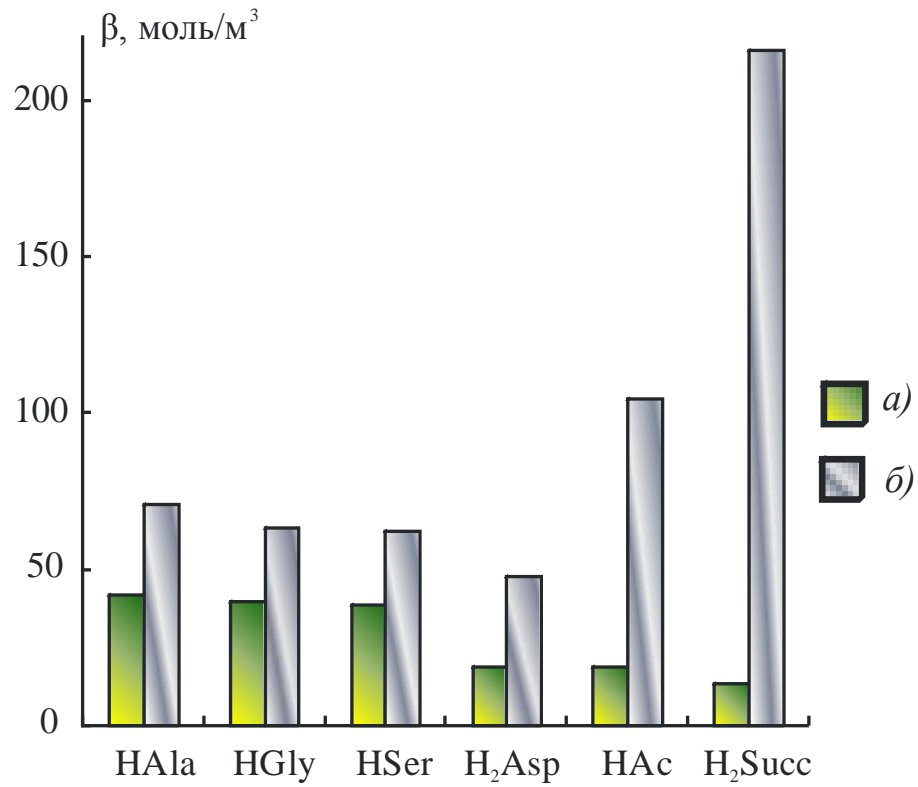


Рис. 3.9. Зависимость буферной емкости от природы органической кислоты при $C(H_xL)$, M : *a)* 0.10; *б)* 0.40.

Однако уже при $C(H_xL) > 0.20$ М, когда буферная емкость электролитов, содержащих аминокислоты, практически не меняется, наблюдается противоположная ситуация. При $C(H_xL) = 0.40$ М буферная ёмкость растворов сукцинатных и уксуснокислых электролитов выше, чем с аминокислотами, примерно в 4 и в 2 раза соответственно.

3.4 рН гидратообразования никеля

Основным недостатком растворов простых солей никеля является подщелачивание прикатодного пространства при протекании электрохимической реакции. Как результат, происходит образование нерастворимого гидроксида никеля, замедляющего процесс электроосаждения никеля и ухудшающего качество осадка [39]. Рассмотрим, как влияют на этот процесс, а также на величину рН гидратообразования ($pH_{гидр}$) аминокарбоновые и карбоновые кислоты, обладающие буферным действием, то есть позволяющие поддерживать кислотность электролита на постоянном уровне, а также способные образовывать координационные соединения с ионами никеля.

рН гидратообразования ($pH_{гидр}$) – это показатель кислотности среды, при котором образуются нерастворимые гидроксиды или основные соли металлов [121]. При гидратообразовании произведение концентраций ионов, входящих в состав нерастворимых соединений $Ni(OH)_nL_{2-n}$, равно их произведению растворимости $S = (a_{Ni^{2+}} \cdot a_{OH^-}^n \cdot a_L^{2-n})$, а потому:

$$\lg(a_{Ni^{2+}}) = \lg(S) + n \cdot (pK_w - pH_{гидр}) + (n-2)\lg(a_L).$$

Отсюда

$$pH_{гидр} = -\frac{1}{n}\lg(a_{Ni^{2+}}) + pK_w + \frac{1}{n}\lg(S) + \left(1 - \frac{2}{n}\right)\lg(a_L), \quad (3.9)$$

где $pH_{гидр}$ – кислотность среды в момент начала гидратообразования; S – произведение растворимости основной соли никеля; pK_w – ионное

произведение воды; $a_{\text{Ni}^{2+}}$, a_{OH^-} , a_{L^-} – активности ионов никеля, гидроксид-иона и аниона, соответственно [57].

Свяжем величину $\text{pH}_{\text{гидр}}$ с суммарной концентрацией ионов никеля $C(\text{Ni})$, равновесной концентрацией лигандов $[\text{L}^{z-}]$ и константами устойчивости образующихся комплексов β_i . В отличие от [57], для растворов с аспарагиновой кислотой учитывали существование протонированного комплекса $[\text{NiHAsp}]^+$.

Суммарная концентрация ионов никеля равна:

$$\begin{aligned} C(\text{Ni}) &= [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + \sum_{j=1}^m [\text{NiL}_j^{2-jz}] + [\text{NiHL}^+] = \\ &= [\text{Ni}^{2+}] \cdot \left(1 + k \cdot [\text{OH}^-] + \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot [\text{L}_j^{jz}]^j + \beta_{[\text{NiHL}^+]} \cdot K_{a_1} \cdot [\text{HL}^-] \right), \end{aligned} \quad (3.10)$$

откуда

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{C(\text{Ni})}{1 + k \cdot [\text{OH}^-] + \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot [\text{L}_j^{jz}]^j + \beta_{[\text{NiHL}^+]} \cdot K_{a_1} \cdot [\text{HL}^-]}. \quad (3.11)$$

Подставив (3.11) в уравнение (3.9), получим:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{гидр}} &= -\frac{1}{n} \lg \left(\frac{C(\text{Ni}) \cdot f_i}{1 + k \cdot [\text{OH}^-] + \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot [\text{L}_j^{jz}]^j + \beta_{[\text{NiHL}^+]} \cdot K_{a_1} \cdot [\text{HL}^-]} \right) + \\ &+ \text{p}K_w + \frac{1}{n} \lg(S) + \left(1 - \frac{2}{n} \right) \lg a_{\text{L}^-}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

где f – коэффициент активности ионов никеля; k – константа устойчивости $[\text{NiOH}]^+$.

Как показано в [57], в глицинатных и аспарагинатных электролитах при концентрации ионов никеля 0.08 М образующееся труднорастворимое соединение имеет состав $\text{Ni}(\text{OH})_{1.9}\text{Cl}_{0.1}$, то есть органические кислоты не

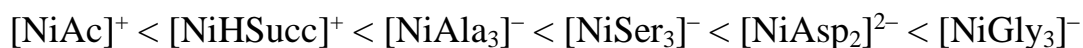
включаются в осадок, а доля хлорид-ионов незначительна. Поэтому при расчете по (3.12) величин $pH_{\text{гидр}}$ для растворов с карбоновыми и аминокарбоновыми кислотами в электролитах никелирования исходили из предположения, что образующийся в растворе осадок представляет собой чистый гидроксид никеля $Ni(OH)_2$, т.е. хлорид-ионы и анионы органических кислот в его состав не входят.

На рис. 3.10 представлены расчетные зависимости $pH_{\text{гидр}}$ от концентрации исследуемых кислот. Видно, что для всех растворов с аминокарбоновыми кислотами с увеличением $C(H_xL)$ $pH_{\text{гидр}}$ изменяется в широком интервале: от 7.27 до 13.70, и до 10.00 – для сукцинатного электролита. Зависимости $pH_{\text{гидр}}$ от содержания органических кислот имеют S – образную форму. При этом выявляются определенные пороговые соотношения $C(H_xL) / C(Ni)$, начиная с которых $pH_{\text{гидр}}$ изменяется очень слабо, или практически не меняется (рис. 3.10). Для глицина, аланина и серина данное соотношение равно 3, а для аспарагиновой и янтарной кислот оно составляет 2 и 1 соответственно. Исключением является система с уксусной кислотой, в которой величина $pH_{\text{гидр}}$ лишь монотонно возрастает с увеличением её концентрации и изменяется от 7.26 до 8.37 в интервале $0.01 \text{ M} < C(HAc) < 0.60 \text{ M}$.

Величина $pH_{\text{гидр}}$, согласно уравнению (3.12), зависит от ионного состава электролита, который в свою очередь определяется прочностью комплексов. Чем прочнее комплексы, тем выше pH гидратообразования. Поскольку каждой концентрации органической кислоты соответствует определенное значение $pH_{\text{гидр}}$, проводили сравнительный анализ ионных составов электролитов при соответствующих величинах $pH_{\text{гидр}}$. При сопоставлении рис. 3.10 и рис. 3.11 можно увидеть, что в растворах с аминокислотами, а так же в сукцинатном электролите никелирования, с увеличением концентрации кислот концентрация свободных ионов никеля в результате комплексообразования быстро падает до нуля, тогда как $pH_{\text{гидр}}$ увеличивается. Комплексы с максимальным числом лигандов образуются

при достижении определенного соотношения концентрации органических кислот и ионов никеля. Для растворов с глицином, аланином и серином данное соотношение равно трём, для аспарагинатного электролита – двум и сукцинатного – единице. При дальнейшем увеличении концентрации органических кислот состав комплексов остается постоянным.

Эта ситуация отвечает достижению максимально возможного для данного электролита значения рН гидратообразования ($\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$). Откуда следует, что величина $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$ определяется прочностью комплексов никеля, содержащих максимальное число анионов органических кислот в качестве лигандов. Действительно, в ряду



устойчивость комплексов увеличивается, а, следовательно, возрастает и значение $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$ (рис. 3.12). В ацетатных растворах $\text{C}(\text{Ni}^{2+})$ достаточно высокая и медленно убывает с ростом $\text{C}(\text{HAc})$, что обусловлено малой прочностью образующихся комплексов. Поэтому $\text{pH}_{\text{гидр}}$ в уксуснокислых растворах ниже, чем в других исследуемых системах, и его трудно повысить путем увеличения концентрации лиганда.

Таким образом, согласно термодинамическому анализу ионных равновесий в исследуемых системах, а также рассчитанным значениям функции Бьеррума, состав электролитов существенно меняется с ростом концентрации органической кислоты. В области малых $\text{C}(\text{H}_x\text{L})$ ионы никеля находятся преимущественно в виде аквакомплекса. При $\text{C}(\text{H}_x\text{L}) > 0.08 \text{ M}$ в аспарагинатных и сукцинатных электролитах доминирующей формой являются частицы с однопротонированным лигандом $[\text{NiHL}]^+$, в остальных - моно- и билигандные комплексы. Буферная ёмкость определяется соотношениями концентраций сопряженной пары L^{z-} и HL^{1-z} и имеет различный характер зависимости от $\text{C}(\text{H}_x\text{L})$ для растворов с аминокарбоновыми и карбоновыми кислотами. Для растворов с HGly , HAla ,

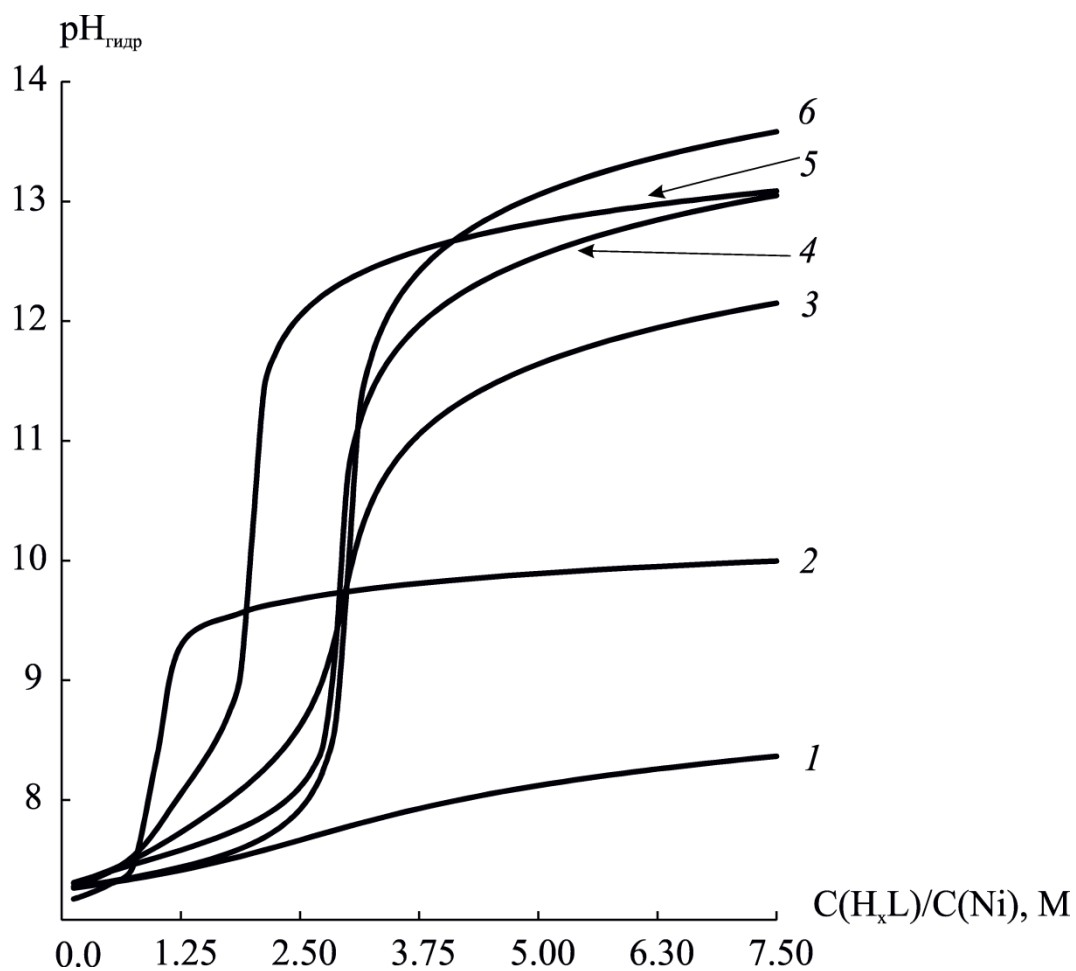


Рис. 3.10. Зависимость pH гидратообразования ($\text{pH}_{\text{гидр}}$) от соотношения концентраций органической кислоты и никеля в растворе: 1 – HAc; 2 – H₂Succ; 3 – HAla; 4 – HSer; 5 – H₂Asp; 6 – HGly ($C(\text{NiCl}_2) = 0.08 \text{ M}$).

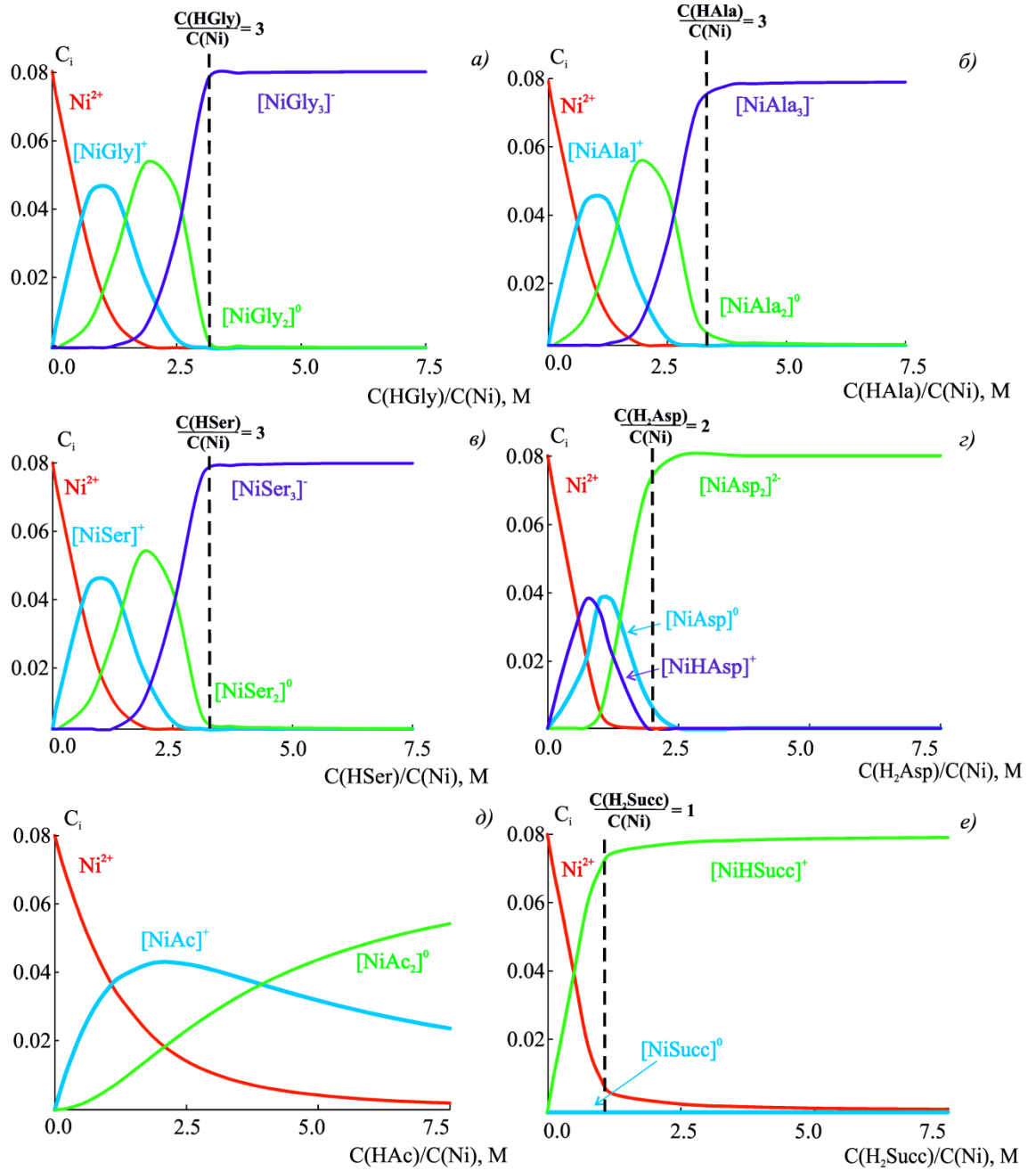


Рис. 3.11. Зависимости концентрации никельсодержащих частиц при $\text{pH}_{\text{гидр}}$ в электролитах никелирования с различными органическими кислотами от их концентрации ($C(\text{Ni}) = 0.08 \text{ M}$).

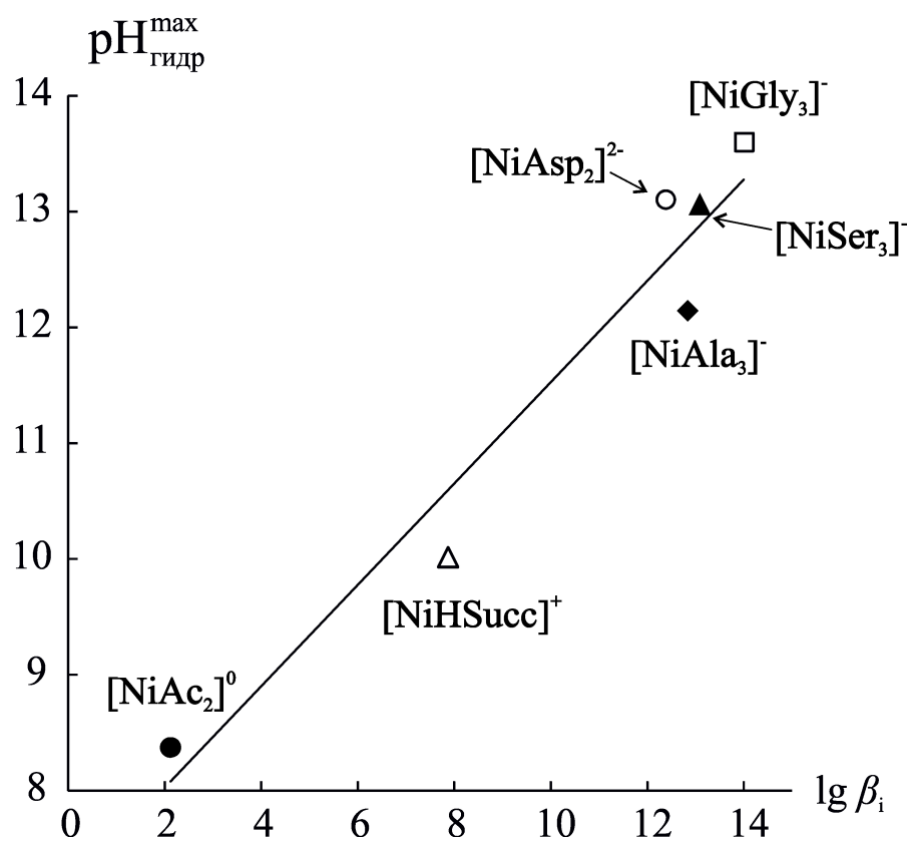


Рис. 3.12. Зависимость величин максимального значения $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$ в области исследуемых концентраций органических кислот от константы устойчивости комплексов никеля с максимальным числом лигандов.

HSer, H₂Asp величины β сначала резко возрастают, а при $C(H_xL) > 0.20$ М выходят на постоянное значение из-за преобладания одной из форм аминокислот (HL^{1-2}). β в электролитах с янтарной и уксусной кислотами растет с увеличением $C(H_xL)$. Для сукцинатных электролитов можно выделить область низких значений β при $C(H_2Succ) < 0.08$ М из-за доминирования $HSucc^-$, входящей в состав комплекса. рН гидратообразования никеля так же определяются ионным составом электролита. Их зависимость от $C(H_xL)$ имеет S-образный характер для всех исследуемых систем, кроме уксуснокислого электролита. Максимальные значение рН гидратообразования достигаются при определенном соотношении концентраций $C(H_xL)/C(Ni)$, когда в растворе присутствуют комплексы с максимальным числом лигандов. $pH_{гидр}^{max}$ тем выше, чем больше константа устойчивости комплекса с максимальным числом лигандов.

Глава 4 Кинетика электроосаждения никеля из электролитов с органическими кислотами

Данная глава посвящена изучению основных закономерностей электроосаждения никеля из растворов, содержащих аминокарбоновые (глицин, аланин, серин, аспарагиновую) и карбоновые (уксусную, янтарную) кислоты и установлению механизма этого процесса. Для исследования использовался потенциодинамический метод. Регистрируемые вольтамперные кривые характеризуются наличием пика при определенном потенциале, соответствующего максимальной скорости процесса восстановления ионов никеля (i_p), положение которого может зависеть от целого ряда факторов: природы органической кислоты, концентрации реагентов, скорости развертки потенциала, скорости вращения дискового электрода.

4.1 Влияние различных факторов на электрохимические характеристики процесса

Исследования проводили в электролитах никелирования при изомольной концентрации органических кислот. Известно, что электроосаждение никеля протекает с побочной реакцией выделения водорода. На рис. 4.1 *a* представлены катодные потенциодинамические кривые из электролитов никелирования, содержащих органические кислоты. Они характеризуют брутто-процесс, включающий в себя как осаждение металла, так и выделение водорода. Из i, E – кривых, снятых в полном электролите никелирования, вычитали вольтамперограммы, регистрируемые в соответствующих растворах самих органических кислот (рис. 4.1 *б*).

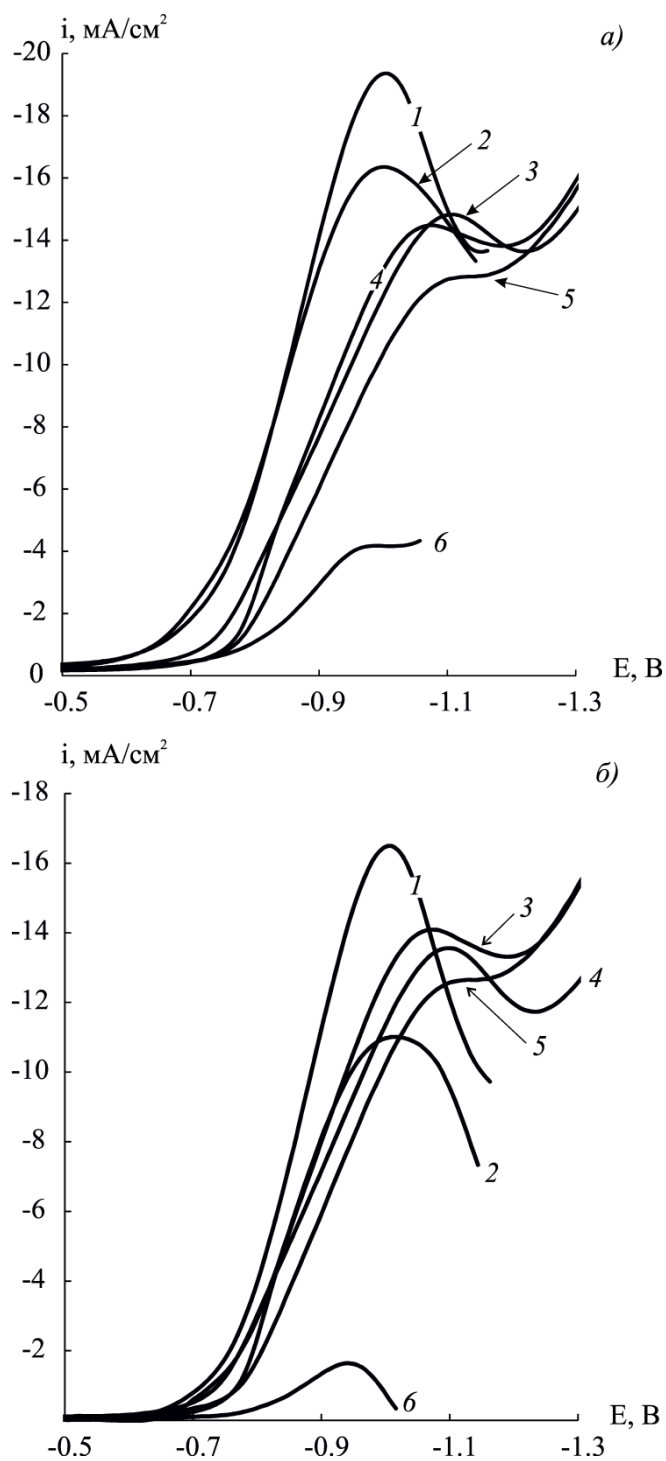


Рис. 4.1. Суммарные катодные потенциодинамические кривые, полученные в электролитах никелирования, содержащих 0.08 М NiCl_2 и 0.20 М H_xL на никеле при $v = 0.05$ В/с (а), и кривые осаждения никеля, полученные после вычитания вольтамперограмм, регистрируемых в соответствующих растворах самих органических кислот (б), где H_xL : 1 – HAc ; 2 – H_2Succ ; 3 – HGly ; 4 – HAla ; 5 – HSer ; 6 – H_2Asp .

Полученные кривые имеют более четкие, но меньшие по величине пики, по сравнению с суммарными кривыми, что свидетельствует о вкладе реакции выделения водорода в исследуемый процесс. Порядок расположения вольтамперограмм по скорости в основном сохраняется. Исключением является система с янтарной кислотой. Данный факт говорит о различном вкладе РВВ в общий процесс, величина которого зависит от природы органической кислоты.

Как показано ранее, выбранные органические кислоты образуют с ионами никеля в водных растворах комплексы различной устойчивости. Рассмотрим, существует ли корреляция между устойчивостью комплексов и скоростью их разряда. Для этого были рассчитаны так называемые эффективные константы устойчивости комплексов никеля $K_{\text{эфф}}$, присутствующих в растворах:

$$\lg K_{\text{эфф}} = \sum_{i=1}^p X_i \cdot \lg \beta_i, \quad (4.1)$$

где X_i – доля i -го комплекса в растворе; β_i – константа устойчивости i -го комплекса.

На рис. 4.2 представлена зависимость скорости осаждения никеля, оцениваемой по величине плотности тока пика, от эффективной константы устойчивости комплексов никеля. Как видно, наблюдается корреляция между этими величинами: чем прочнее комплексные частицы в растворе, тем ниже скорость осаждения металла. При этом следует отметить, что скорость процесса монотонно спадает для первых пяти систем, а для электролита с аспарагиновой кислотой наблюдается резкое снижение тока. Возможно, причина заключается не только в устойчивости аспарагинатных комплексов с никелем, но и в их структуре. При $C(\text{H}_2\text{Asp}) = 0.20 \text{ M}$ в растворе присутствуют только частицы $[\text{NiHAsp}]^+$. Как описано в обзоре литературы, протонированный лиганд аспарагиновой кислоты характеризуется сильными внутримолекулярными водородными связями, что может оказывать значительное влияние на скорость электровосстановления ионов.

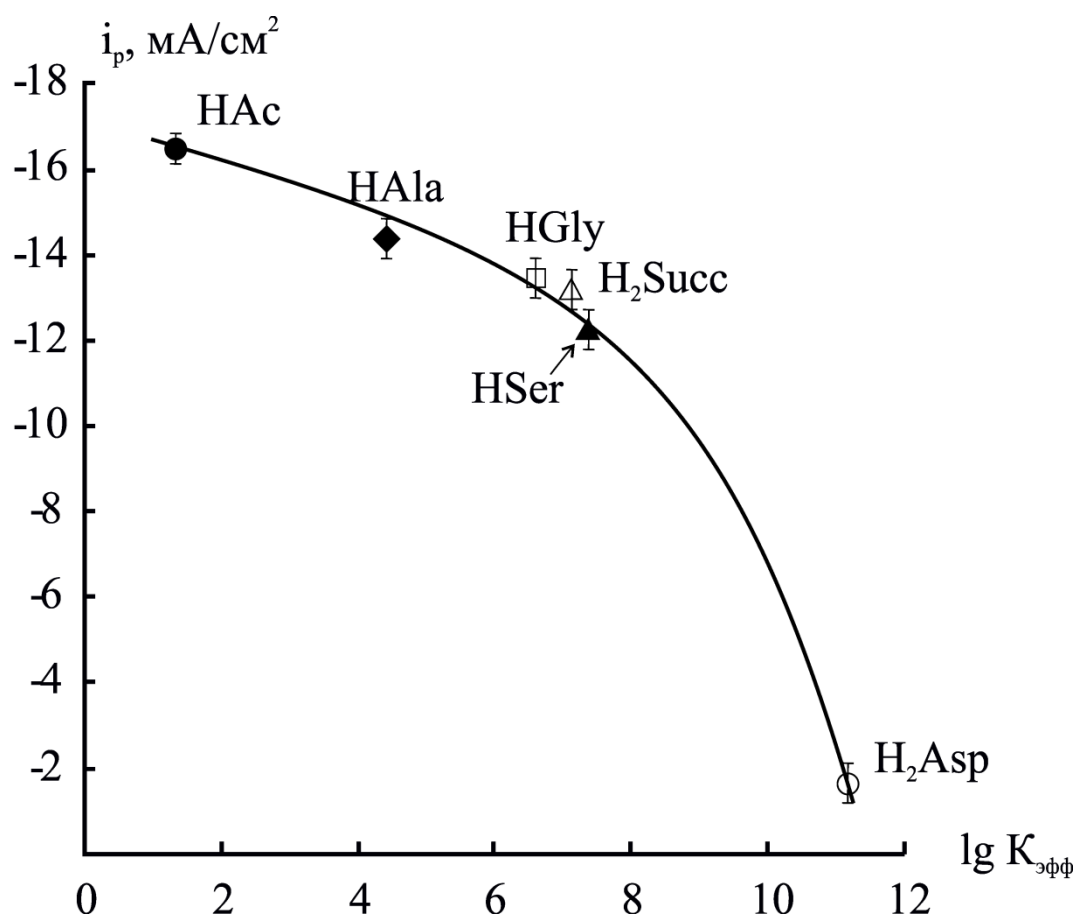


Рис. 4.2. Зависимость плотности тока пика от величины эффективной константы устойчивости комплексов в растворах с различными органическими кислотами при $C(\text{H}_x\text{L}) = 0.20 \text{ M}$ и $v = 0.05 \text{ В/с}$.

Рассмотрим влияние концентрации органических кислот. Её изменение должно сказываться, прежде всего, на значении равновесного потенциала (E_{eq}) никелевого электрода, которое рассчитывали по уравнению Нернста, имеющего для рассматриваемых систем следующий вид [59]:

$$E_{eq} = E_{Ni^{2+}/Ni^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln [Ni^{2+}]. \quad (4.2)$$

Равновесную концентрацию ионов никеля ($[Ni^{2+}]$) получали из уравнения (3.11). Как видно (рис. 4.3), равновесный потенциал никелевого электрода сдвигается в катодном направлении, как с ростом $C(H_xL)$, так и при переходе от аланинатных к сукцинатным электролитам в ряду:



Известно, что равновесный потенциал на никелевом электроде при обычных температурах не реализуется из-за того, что плотность тока обмена никеля примерно на порядок ниже плотности стандартного тока обмена водорода [122]. В связи с этим определяемый экспериментально бестоковый потенциал рабочего электрода представляет собой компромиссный или стационарный потенциал (E_{st}).

Значения стационарного потенциала никелевого электрода, измеренные в растворах с различной концентрацией кислот, приведены в табл. 4.1. Из анализа её данных видно, что характер зависимости E_{st} от $C(H_xL)$ аналогичен зависимостям, представленным на рис. 4.3. E_{st} становится более отрицательным как с ростом $C(H_xL)$, так и при переходе от аланинатных к сукцинатным растворам, указывая тем самым на изменение качественного и количественного состава электролита вследствие перераспределения ионов металла между комплексами различного состава.

Таблица 4.1

Влияние концентрации органических кислот на значения стационарных потенциалов в исследуемых электролитах никелирования

C(H _x L), М	E _{st} , В					
	HAla	HAc	HGly	HSer	H ₂ Asp	H ₂ Succ
0.02	0.081±0.006	0.081±0.005	0.077±0.004	0.080±0.003	0.076±0.005	0.076±0.006
0.04	0.078±0.003	0.077±0.004	0.075±0.002	0.075±0.005	0.063±0.006	0.063±0.004
0.06	0.077±0.004	0.074±0.005	0.073±0.003	0.071±0.007	0.043±0.004	0.045±0.007
0.08	0.075±0.007	0.072±0.006	0.066±0.005	0.066±0.004	0.010±0.005	0.01±0.005
0.10	0.070±0.005	0.068±0.002	0.062±0.005	0.058±0.003	0.002±0.004	-0.02±0.004
0.20	0.068±0.004	0.065±0.004	0.060±0.007	0.051±0.005	-0.002±0.002	-0.025±0.007
0.30	0.066±0.005	0.063±0.003	0.058±0.004	0.049±0.007	-0.008±0.003	-0.027±0.004
0.40	0.063±0.003	0.061±0.004	0.056±0.003	0.043±0.002	-0.011±0.004	-0.029±0.003
0.50	0.061±0.002	0.058±0.005	0.052±0.004	—*	-0.013±0.005	-0.030±0.005
0.60	0.058±0.006	0.055±0.004	0.047±0.003	—*	-0.014±0.002	—*

* – раствор нестабилен

Вместе с тем, измеренные величины E_{st} примерно на 0.3 В положительнее соответствующих значений равновесных потенциалов, рассчитанных по уравнению (4.2). Это свидетельствует об образовании пассивной плёнки на поверхности чистого никеля [123].

Рост концентрации и природы кислоты сказывается также на величине потенциала пика. Для всех исследуемых систем этот параметр варьируется в интервале -0.81...-1.33 В. Для одной кислоты изменение потенциала пика незначительно и в целом становится положительнее с ростом концентрации кислоты в растворе. Наиболее положительные величины E_p наблюдаются при электровосстановлении никеля из аспарагинатных электролитов (рис. 4.4).

Основное влияние концентрации аминокислот на параметры вольтамперограмм проявляется в изменении плотности тока пика i_p.

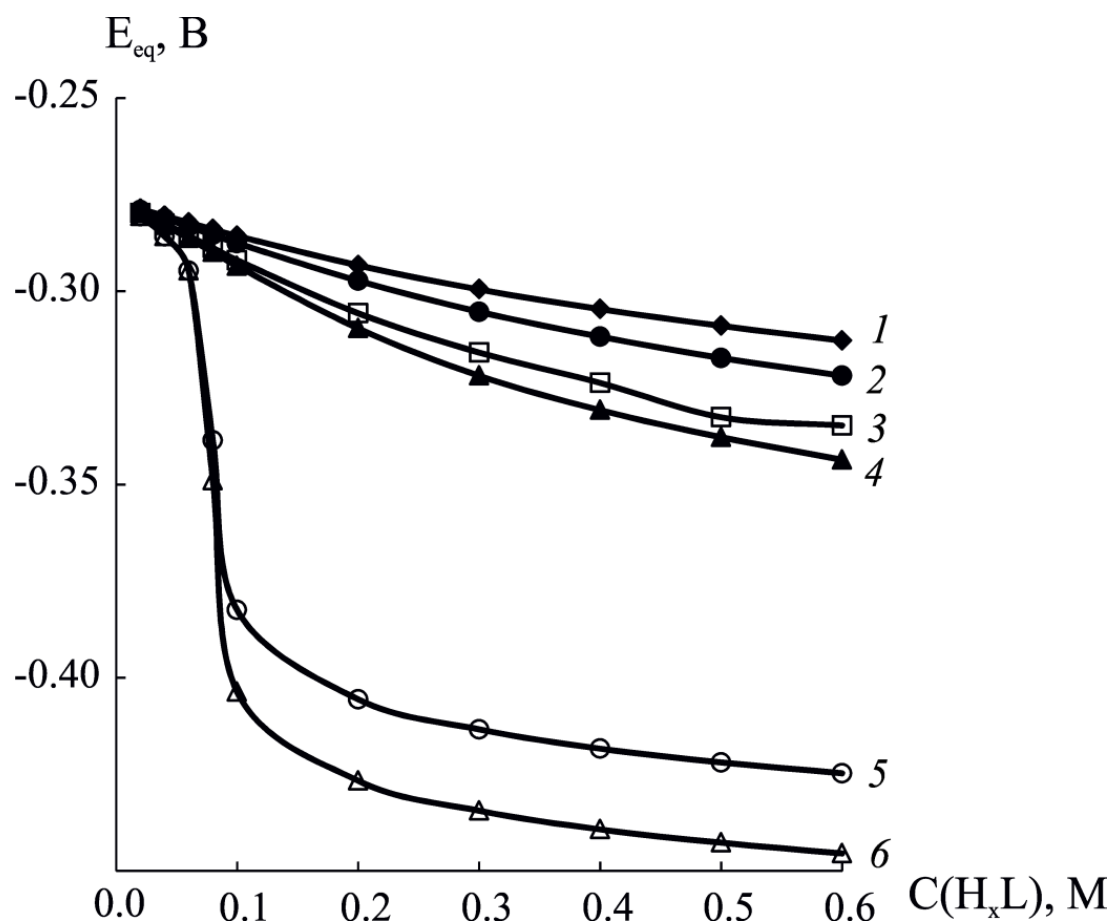


Рис. 4.3. Зависимости равновесных потенциалов, рассчитанных по уравнению (4.2), от концентрации органических кислот: 1 – HAla; 2 – HAc; 3 – HGly; 4 – HSer; 5 – H₂Asp; 6 – H₂Succ.

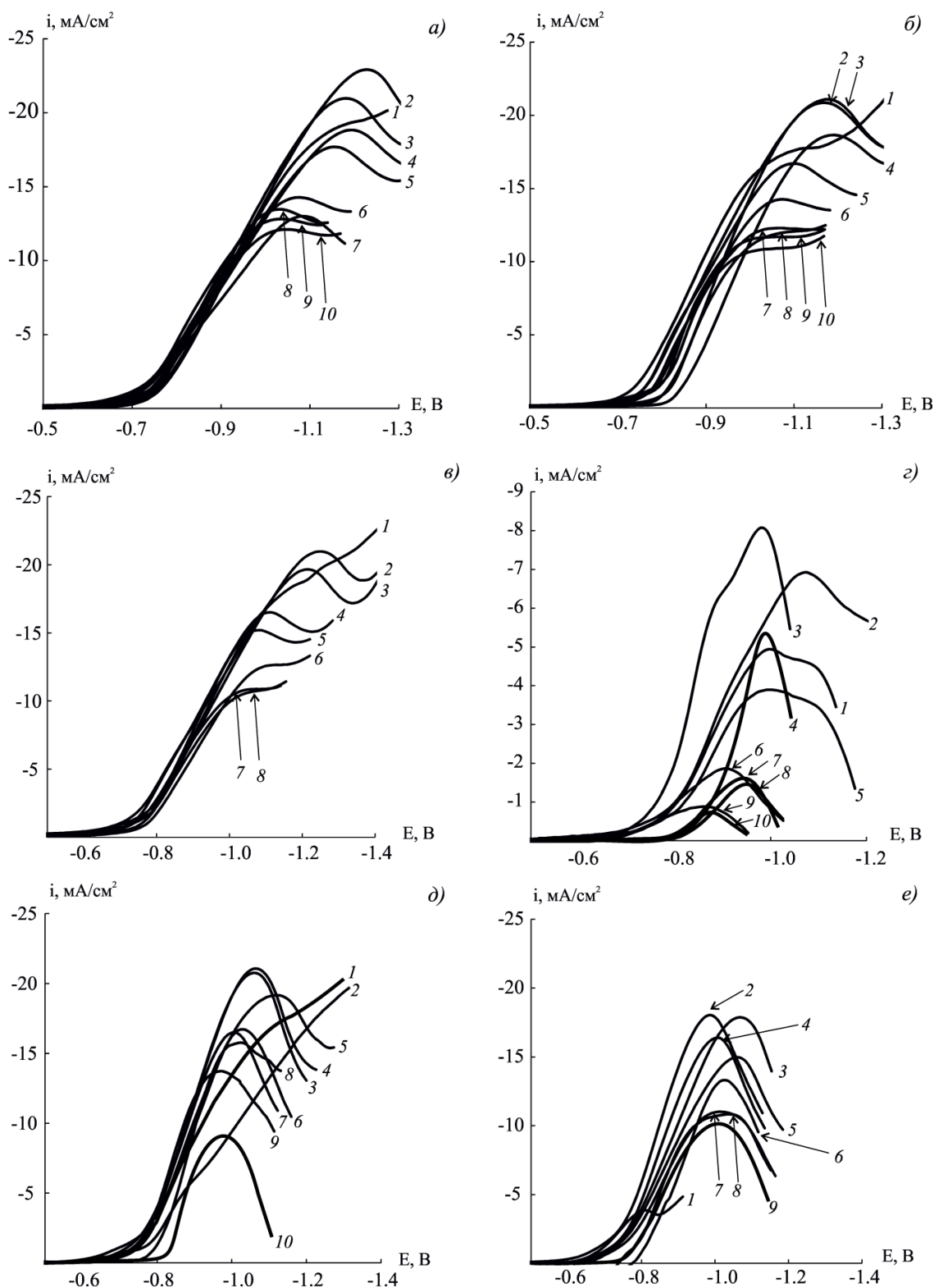


Рис. 4.4. Катодные потенциодинамические кривые, полученные в электролитах, содержащих $0.08 \text{ M NiCl}_2 + y \text{ M H}_x\text{L}$, где L^{z-} : а) Gly^- ; б) Ala^- ; в) Ser^- ; г) Asp^{2-} ; д) Ac^- ; е) Succ^{2-} от концентрации органической кислоты, М: 1 – 0.02; 2 – 0.04; 3 – 0.06; 4 – 0.08; 5 – 0.10; 6 – 0.20; 7 – 0.30; 8 – 0.40; 9 – 0.50; 10 – 0.60 ($v = 0.05 \text{ В/с}$).

Полученные зависимости i_p от концентрации аминокислот представлены на рис. 4.5. Характерной особенностью исследуемых систем с аминокислотами является ускорение реакции при $C(H_xL)=0.02 \dots 0.04$ М для растворов с HGLy, HAla, HSer и $C(H_xL)=0.02 \dots 0.06$ М – для аспарагинатного электролита. Это обусловлено, по-видимому, влиянием адсорбированных молекул аминокислот, малые концентрации которых облегчают выделение никеля за счет реализации мостикового механизма переноса заряда [124]. С увеличением концентрации аминокислот скорость катодного процесса снижается, что может быть связано с накоплением аминокислот на поверхности электрода, приводящим к его блокировке, или с увеличением доли более прочных отрицательно заряженных комплексов никеля. Аналогичный вид зависимости $i_p - C(H_xL)$ наблюдается и в случае карбоновых кислот (рис. 4.5).

Рассмотрим влияние скорости развертки потенциала (v). Её рост вызывает во всех электролитах смещение поляризационных кривых в область более отрицательных потенциалов и заметное увеличение плотности тока пика, пропорциональное $v^{1/2}$ (рис. 4.6, рис. 4.7).

Влияние скорости вращения дискового электрода ω на параметры процесса электровосстановления ионов никеля проявляется в отсутствии на катодных поляризационных кривых, снятых на ВДЭ, характерного пика, отвечающего максимальной скорости восстановления ионов никеля. Поэтому сравнение скоростей процессов осаждения никеля в разных электролитах проводили при постоянном потенциале. Этот факт, возможно, свидетельствует о смене механизма процесса. Увеличение скорости вращения от 2 до 17 об/с приводит к заметному возрастанию скорости процесса в исследуемых электролитах. Дальнейший рост ω до 25 об/с практически не оказывает влияния на величину тока пика (рис. 4.8).

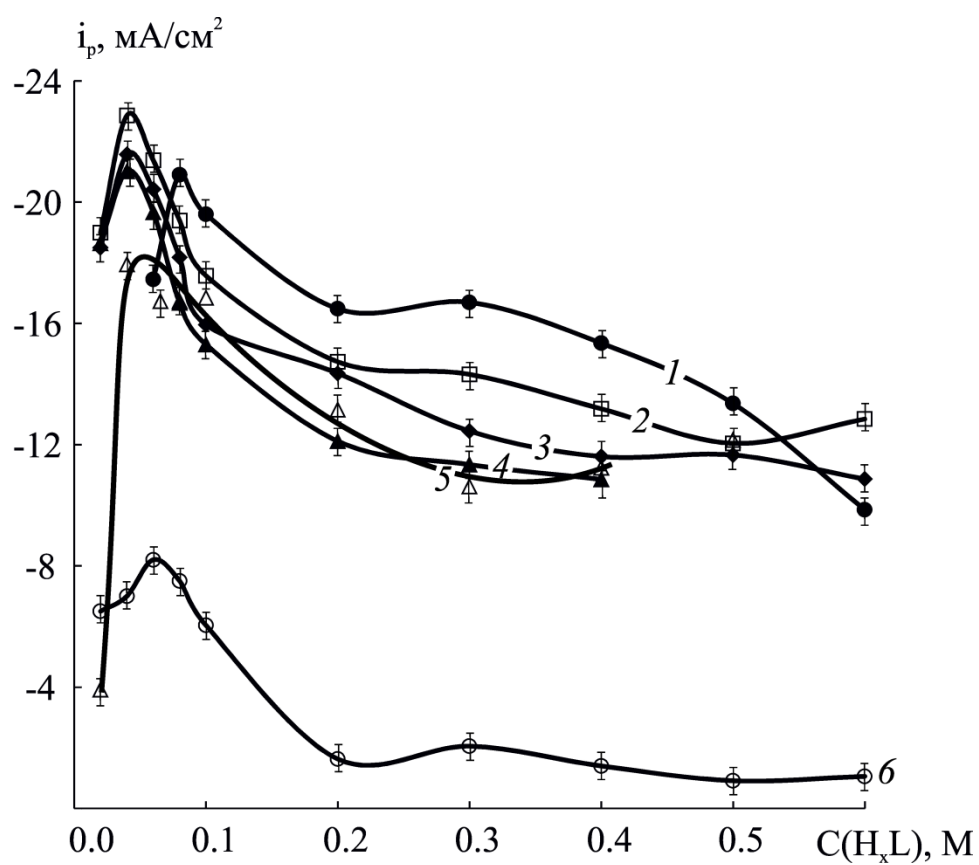


Рис. 4.5. Зависимости плотности катодного тока пика поляризационных кривых от концентрации H_xL : 1 – HAc; 2 – HGly; 3 – HAla; 4 – H₂Succ; 5 – HSer; 6 – H₂Asp ; ($v = 0.05$ В/с).

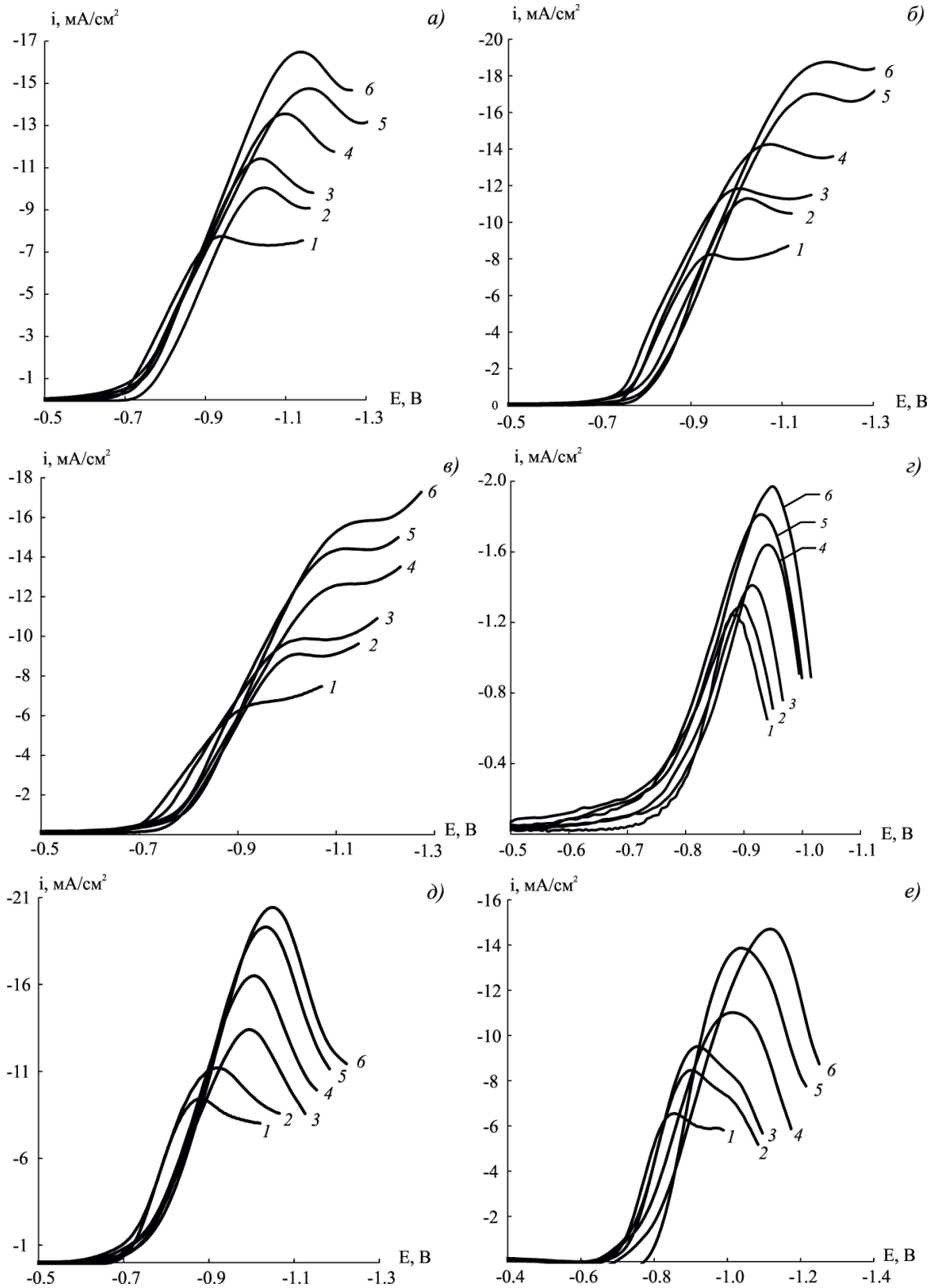


Рис. 4.6. Катодные потенциодинамические кривые, полученные в электролитах, содержащих 0.08 M NiCl₂ + 0.20 M H_xL, где L^{z-}: а) Gly⁻; б) Ala⁻; в) Ser⁻; г) Asp²⁻; д) Ac⁻; е) Succ²⁻ от скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 70; 6 – 80.

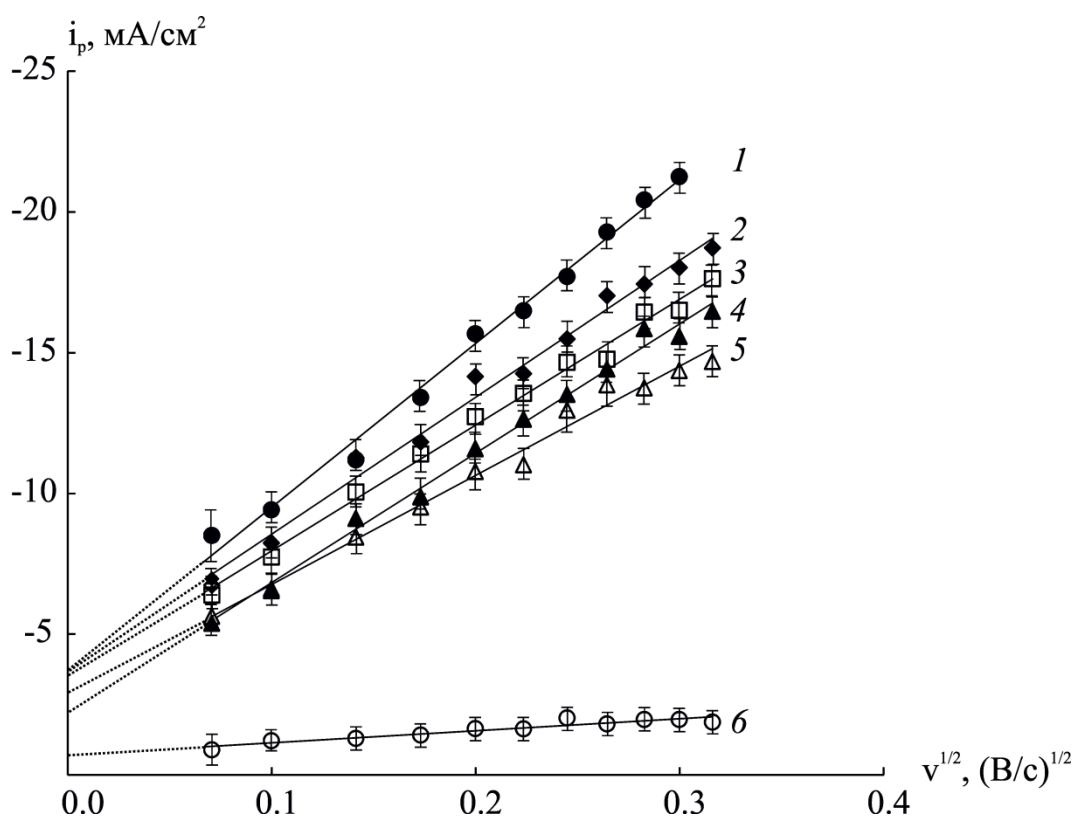


Рис. 4.7. Зависимости плотности тока пика катодных поляризационных кривых от скорости развертки потенциала, полученные в электролитах никелирования с различными органическими кислотами: 1 – HAc (●); 2 – HAla (◆); 3 – HGly (□); 4 – HSer (▲); 5 – H₂Succ (Δ); 6 – H₂Asp (○); (C(H_xL) = 0.20 M).

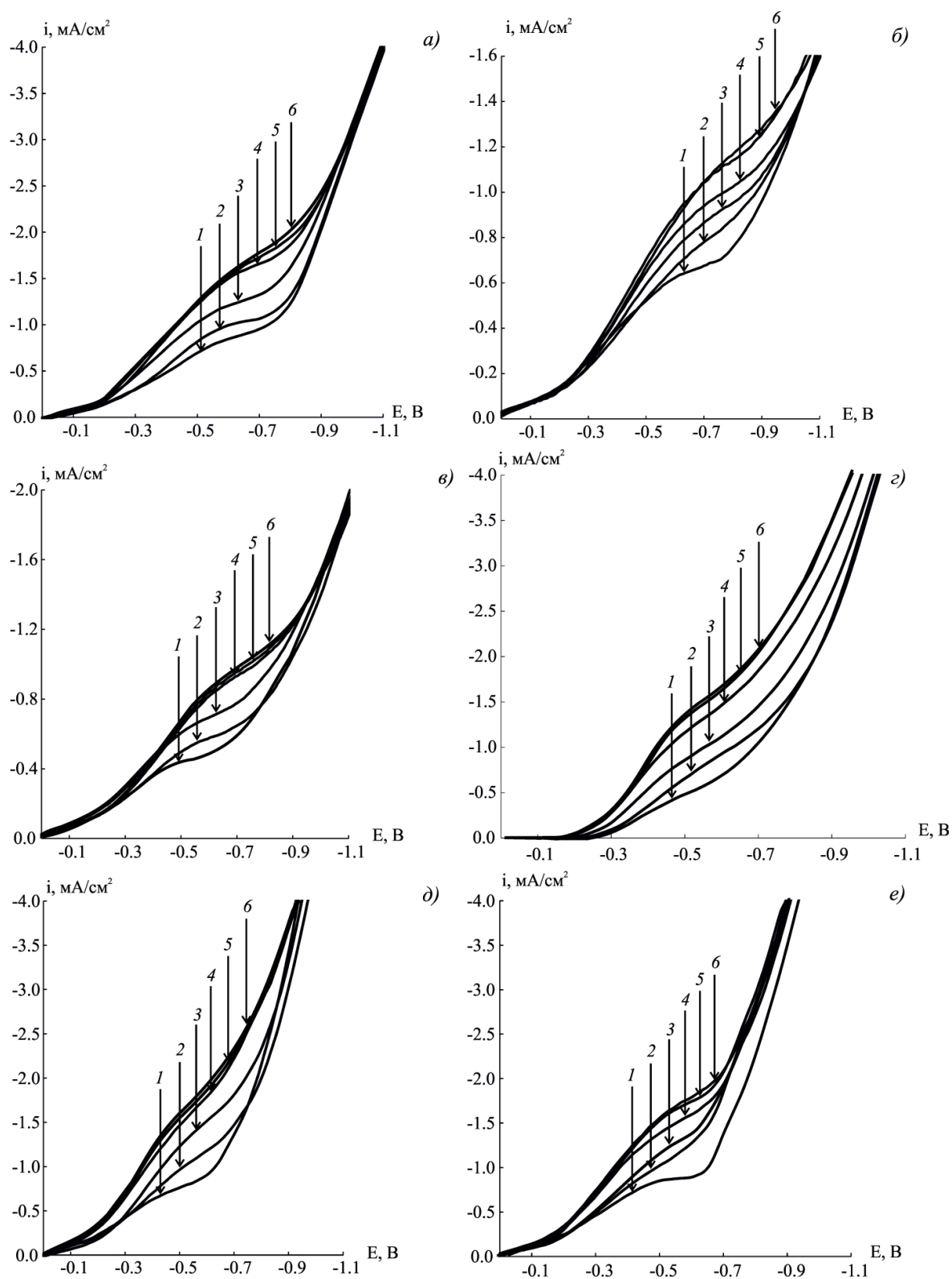


Рис. 4.8. Катодные поляризационные кривые, полученные на вращающемся дисковом электроде в растворе $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M H}_x\text{L}$, где L^{z-} : а) Gly^- ; б) Ala^- ; в) Ser^- ; г) Asp^{2-} ; д) Ac^- ; е) Succ^{2-} при разных скоростях вращения, об/с: 1 – 4; 2 – 7; 3 – 14; 4 – 17; 5 – 20; 6 – 25.

4.2 Анализ механизма процесса

Для установления возможного механизма реакций, протекающих при электроосаждении никеля из электролитов с различными аминокислотами, полученные экспериментальные данные проанализированы с помощью ряда диагностических критериев метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и условий гидродинамического режима.

Одним из наиболее распространенных критериев для качественной оценки обратимости электродного процесса является критерий Семерано $X_v = (\partial \lg i_p / \partial \lg v)_{C(H_xL)}$, для нахождения которого зависимости плотности тока пика от скорости развертки потенциала были перестроены в билогарифмических координатах (рис. 4.9). Величины X_v , рассчитанные по наклону кривых, находятся в интервале значений 0.26 .. 0.38 для всех исследуемых растворов, что указывает на определенную необратимость процесса. Вместе с тем такие величины X_v характерны для процессов, контролирующихся стадией диффузии, переноса заряда или же кинетикой химической реакции. Об этом же свидетельствует, согласно [125 – 127], практически полная независимость параметра $i_p / v^{1/2}$ от v (рис. 4.10), имеющая место для всех исследуемых систем.

Для уточнения природы лимитирующей стадии исследуемого процесса рассмотрим дополнительные критерии. На контроль процесса стадией переноса заряда указывают следующие данные. Параметр i_p/v линейно зависит от $1/v$ (рис. 4.11), а потенциал катодного пика – от $\lg v$ (рис. 4.12). Кроме того, для всех электролитов с ростом скорости развертки потенциал катодного пика смещается в отрицательном, анодного – в положительном направлении (рис. 4.6), а разница $E_{pc} - E_{pa}$ составляет более 1 В (табл. 4.2).

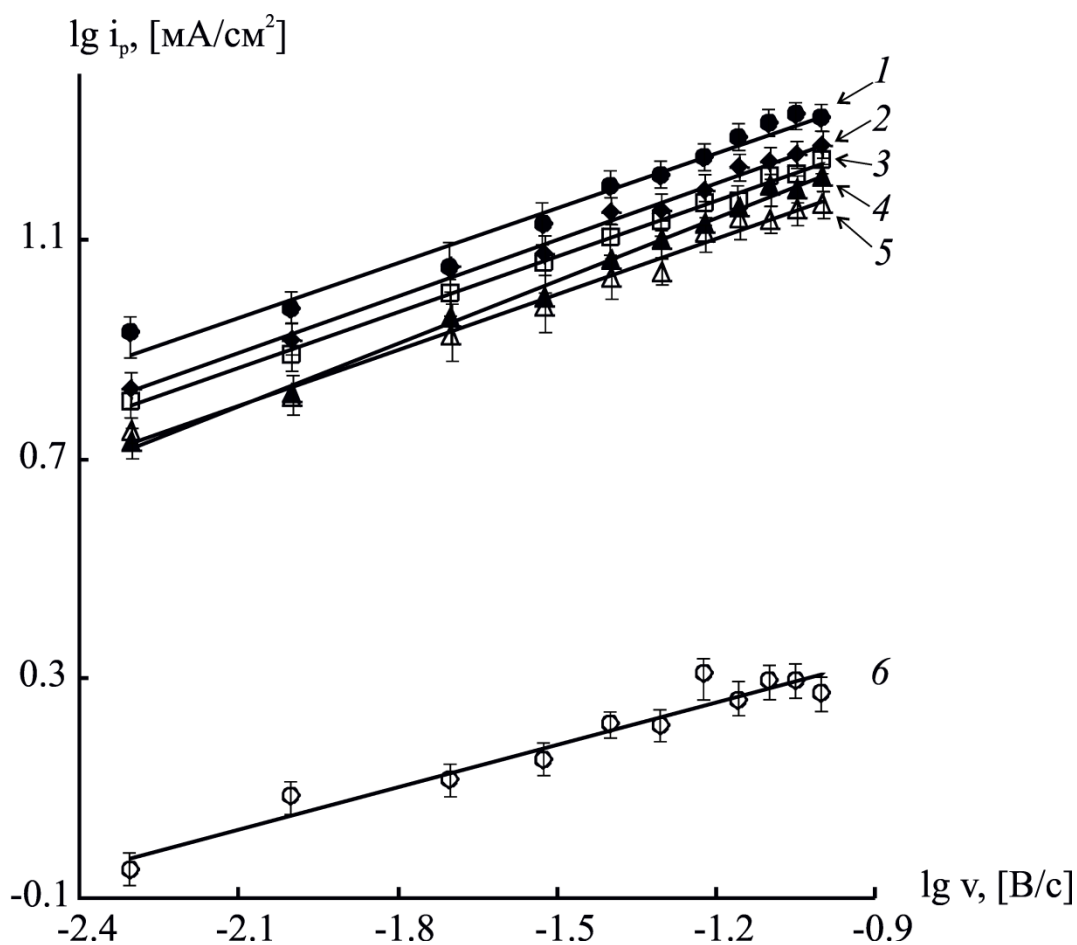


Рис. 4.9. Влияние скорости развертки потенциала на величину плотности тока пика катодных поляризационных кривых в растворах с различными органическими кислотами: 1 – HAc (●); 2 – HAla (◆); 3 – HGly (□); 4 – HSer (▲); 5 – H₂Succ (Δ); 6 – H₂Asp (○); $X_{v,1}=0.34$; $X_{v,2}=0.34$; $X_{v,3}=0.34$; $X_{v,4}=0.38$; $X_{v,5}=0.34$; $X_{v,6}=0.26$.

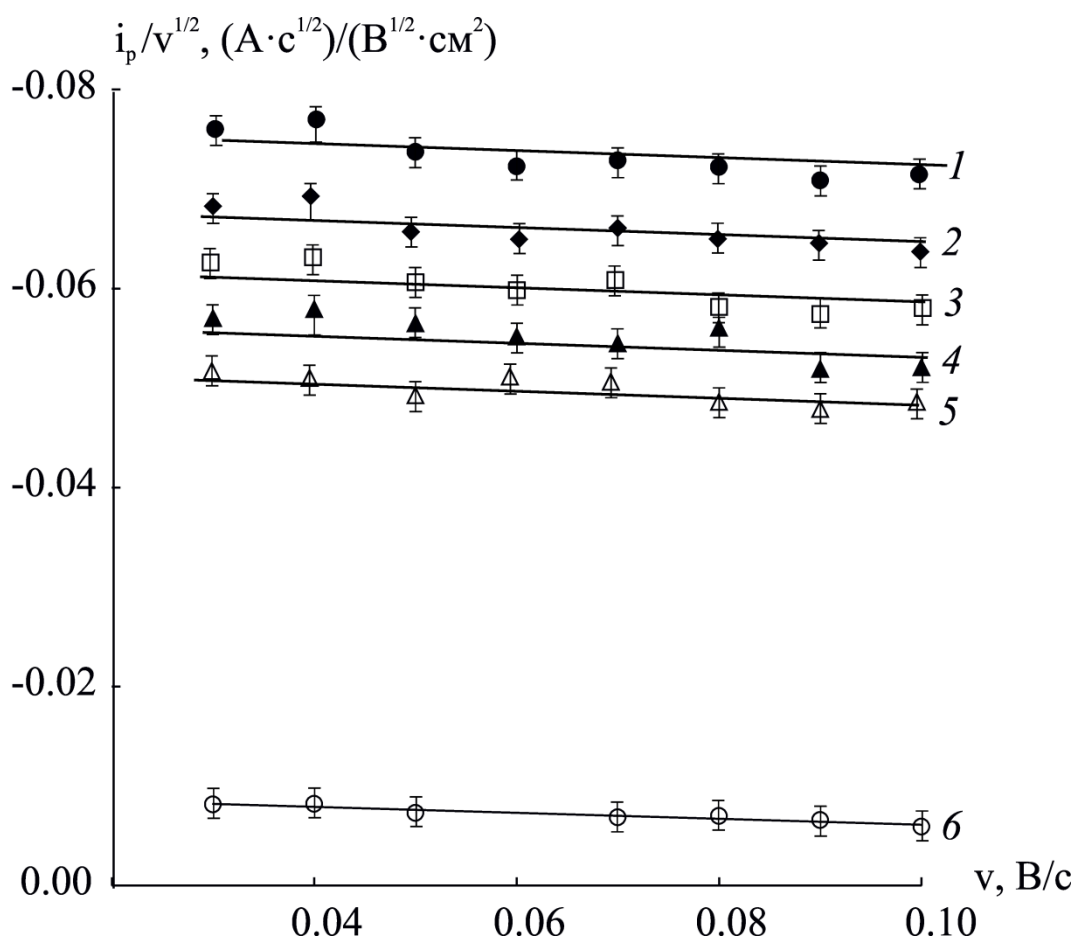


Рис. 4.10. Зависимости параметра $i_p/v^{1/2}$ от скорости развертки потенциала для электролитов, содержащих различные органические кислоты: 1 – HAc (●); 2 – HAla (◆); 3 – HGly (□); 4 – HSer (▲); 5 – H₂Succ (△); 6 – H₂Asp (○).

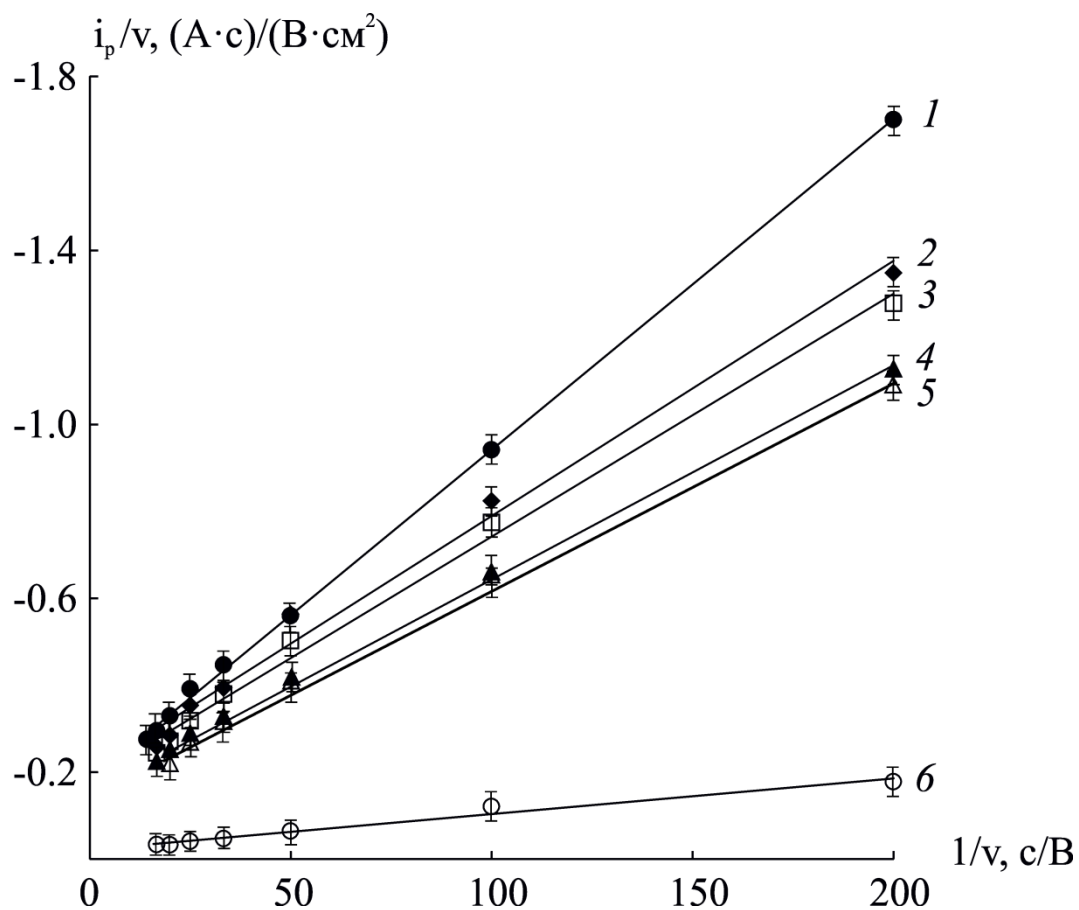


Рис. 4.11. Зависимости отношений i_p/v от $1/v$ для электролитов, содержащих различные органические кислоты: 1 – HAc (●); 2 – HAla (◆); 3 – HGly (□); 4 – HSer (▲); 5 – H₂Succ (△); 6 – H₂Asp (○).

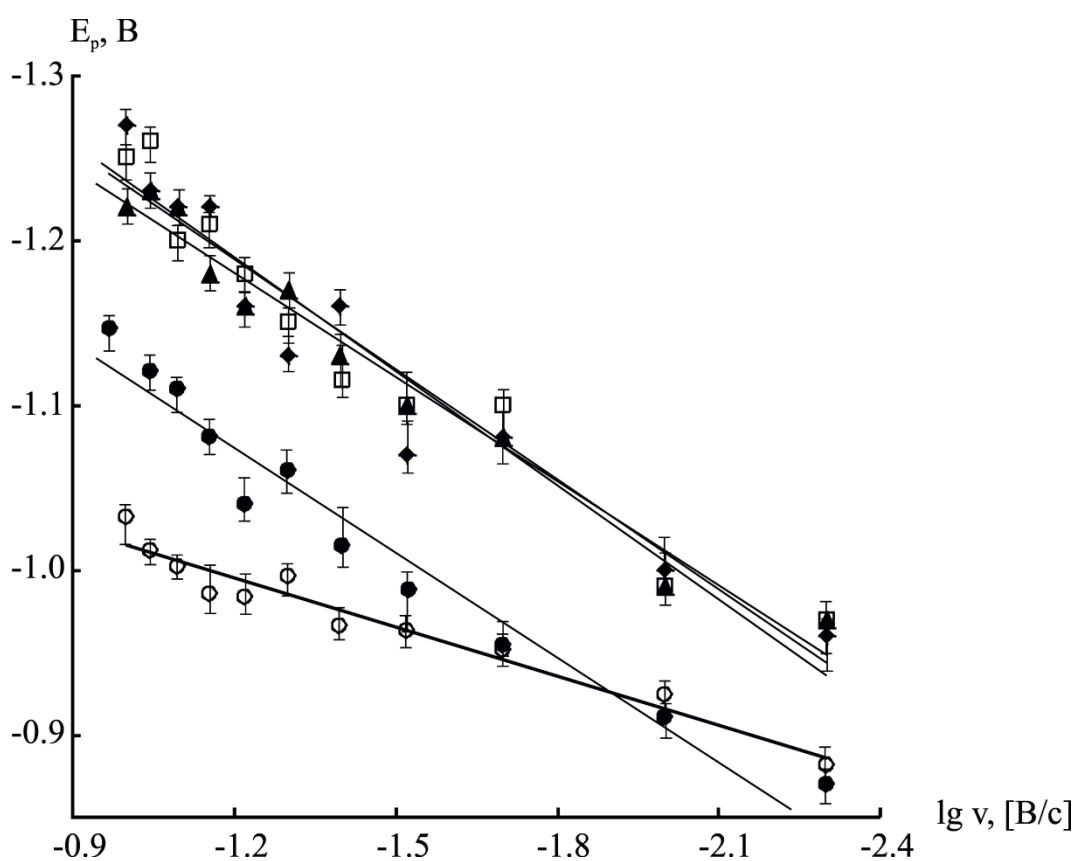


Рис. 4.12. Зависимости потенциала пика катодных кривых восстановления никеля от скорости развертки потенциала для электролитов с различными органическими кислотами: HAc (●); HAla (◆); HGly (□); HSer (▲); H₂Succ (△); H₂Asp (○).

Таблица 4.2

Значения катодных и анодных токов пиков (i_{pc} , i_{pa}) и потенциалов пиков (E_{pc} , E_{pa}) в растворах с различными органическими кислотами от скорости развертки потенциала

Органическая кислота	v , В/с	Параметр					
		i_{pc} , мА/см ²	E_{pc} , мА/см ²	i_{pa} , мА/см ²	E_{pa} , мА/см ²	$E_{pc} - E_{pa}$, В	$ i_{pa}/i_{pc} $, В
HGly	0.02	-10.05	-1.05	9.17	0.17	-1.22	0.91
	0.05	-13.55	-1.10	11.91	0.23	-1.33	0.87
	0.07	-14.76	-1.16	12.69	0.26	-1.42	0.86
	0.10	-17.62	-1.20	15.06	0.34	-1.54	0.85
HAla	0.02	-11.27	-1.03	10.06	0.10	-1.13	0.89
	0.05	-14.25	-1.12	11.97	0.16	-1.28	0.84
	0.07	-17.02	-1.17	13.62	0.21	-1.38	0.80
	0.10	-18.72	-1.22	14.04	0.31	-1.53	0.75
HSer	0.02	-9.11	-1.03	8.87	0.11	-1.14	0.97
	0.05	-12.19	-1.10	11.97	0.16	-1.26	0.98
	0.07	-14.41	-1.13	13.56	0.22	-1.35	0.94
	0.10	-16.46	-1.17	15.66	0.27	-1.44	0.95
H ₂ Asp	0.02	-1.30	-0.90	0.97	0.13	-1.03	0.74
	0.05	-1.63	-0.95	1.15	0.17	-1.12	0.71
	0.07	-1.81	-0.97	1.27	0.21	-1.18	0.70
	0.10	-1.87	-0.99	1.29	0.25	-1.24	0.69
HAc	0.02	-11.19	-0.92	6.49	0.13	-1.05	0.58
	0.05	-16.48	-1.00	7.42	0.17	-1.17	0.45
	0.07	-19.28	-1.03	8.29	0.19	-1.22	0.43
	0.10	-20.92	-1.09	8.58	0.25	-1.34	0.41
H ₂ Succ	0.02	-8.45	-0.90	6.51	0.17	-1.07	0.77
	0.05	-13.15	-0.98	9.73	0.20	-1.18	0.74
	0.07	-13.74	-1.01	9.89	0.23	-1.24	0.72
	0.10	-14.68	-1.11	10.12	0.27	-1.38	0.69

Для выявления возможной роли диффузионных ограничений рассмотрим данные, полученные на ВДЭ. На зависимости катодного тока при постоянном потенциале от $\omega^{1/2}$ можно выделить два линейных участка (рис. 4.13). На первом в интервале ω от 2 до 17 об/с наблюдается рост i_E , что говорит о диффузионном режиме протекания процесса. Для всех исследуемых систем ток не экстраполируется в начало координат. Однако на втором участке (при ω от 20 до 25 об/с) значение i_E уже практически не зависит от скорости вращения дискового электрода, что свидетельствует о протекании стадии разряда катиона никеля в кинетическом режиме. В целом характер зависимости i_E от $\omega^{1/2}$ говорит о возможном протекании процесса электроосаждения никеля в режиме смешанной кинетики [128].

Однако отсутствие экстраполяции в начало координат зависимости $i - v^{1/2}$ (рис. 4.7), а также первого участка на рис. 4.13 заставляют задуматься о факторах, осложняющих процесс электроосаждения никеля помимо реакции выделения водорода. Таковыми могут быть: адсорбция реагирующих частиц на поверхности электрода и химическая реакция.

О наличии процесса адсорбции частиц свидетельствует быстрый рост отношения $i_p / C(N_xL)$ при малых концентрациях органических кислот (рис. 4.14). Косвенно о роли адсорбции можно судить по форме кривых и по отношению $|i_{pa}/i_{pc}|$. Поскольку на вольтамперных кривых отсутствует дополнительная волна, отвечающая сильной адсорбции продукта или деполяризатора, а $|i_{pa}/i_{pc}|$ возрастает с уменьшением скорости поляризации электрода и стремится к единице, то можно предположить присутствие слабых адсорбционных взаимодействий. Наименьшие отношения $|i_{pa}/i_{pc}|$ наблюдаются для уксуснокислого электролита.

Возможными химическими реакциями, предшествующими стадии разряда, могут быть взаимные переходы между комплексами различного состава в результате изменения рН приэлектродного слоя в процессе электролиза.

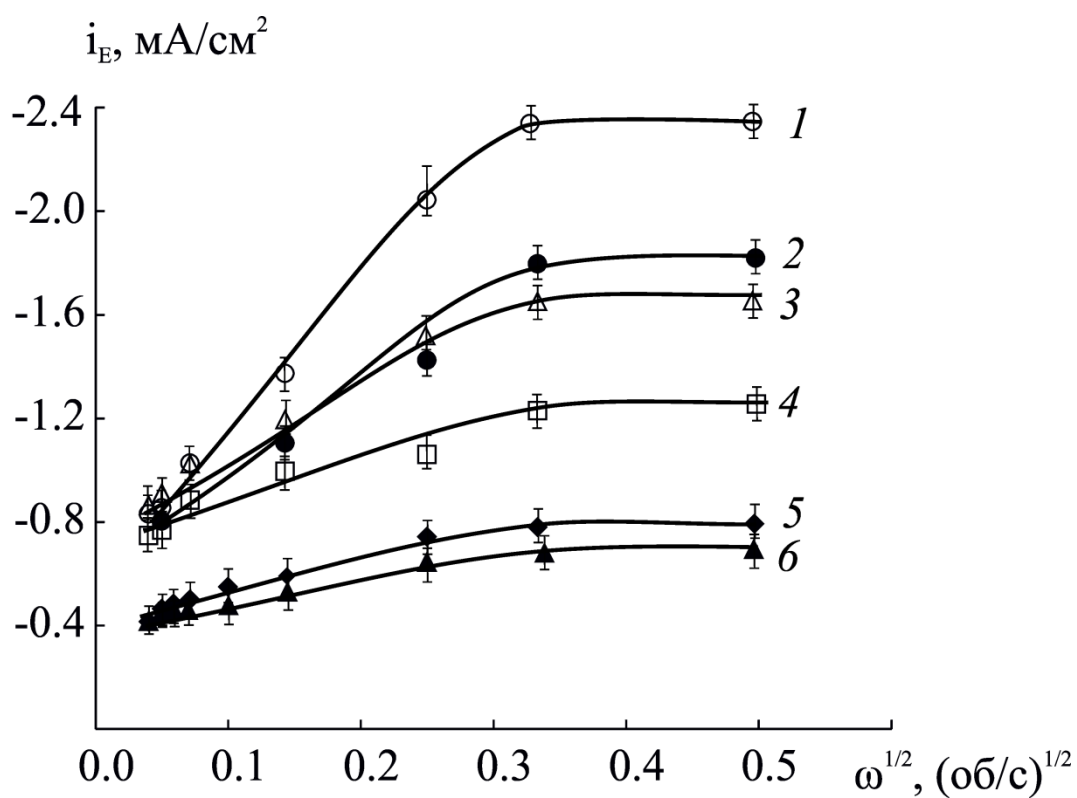


Рис. 4.13. Зависимости плотности тока осаждения ионов никеля из электролитов с различными органическими кислотами от числа оборотов дискового электрода: 1 – H₂Asp; 2 – HAc; 3 – H₂Succ; 4 – HGly; 5 – HAla; 6 – HSer (C(H_xL) = 0.20 М, E = -0.70 В, ν = 0.05 В/с).

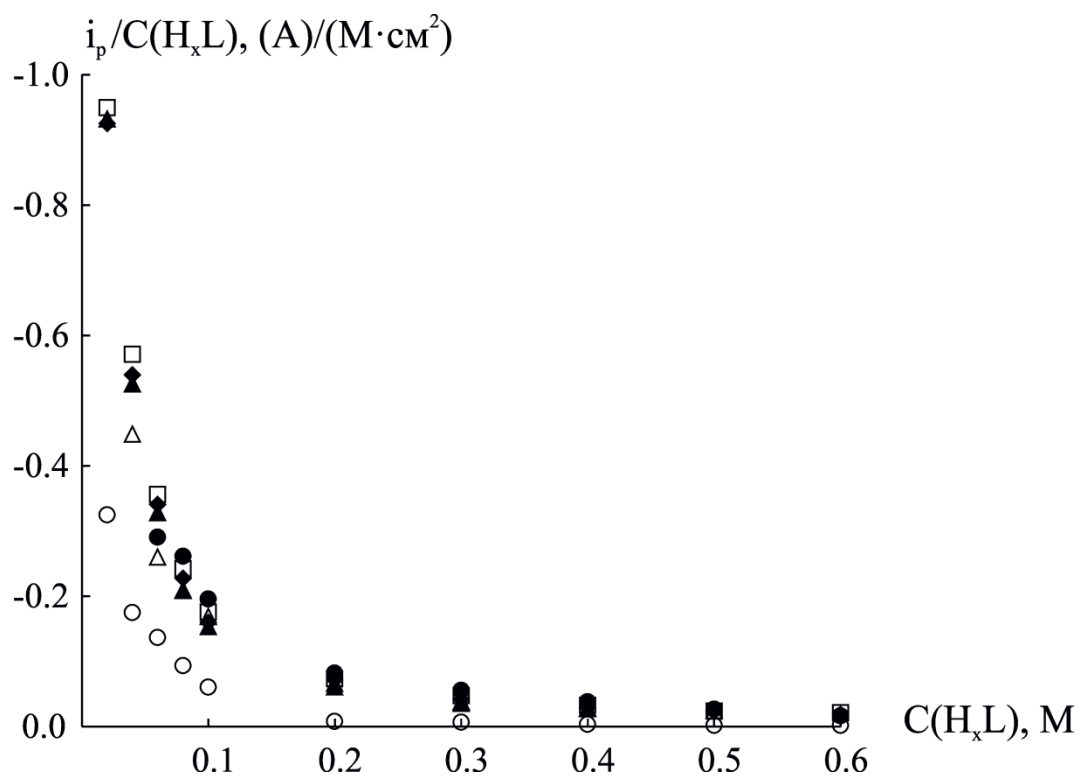


Рис. 4.14. Зависимости параметра $i_p/C(H_xL)$ от концентрации кислоты в растворах с различными органическими кислотами: HAc (●); HAla (◆); HGly (□); HSer (▲); H₂Succ (Δ); H₂Asp (○).

Тем не менее химические реакции с участием органических кислот лишь осложняют, но отнюдь не лимитируют исследуемый процесс разряда катиона никеля. Свидетельством тому является наблюдаемое увеличение плотности тока пика с ростом скорости сканирования потенциала и отсутствие прямой пропорциональности i_p от концентрации реагента (рис. 4.7), а так же тот факт, что отношение i_{pa}/i_{pc} меньше единицы (табл. 4.2). Если указанные стадии и присутствуют в механизме исследуемого процесса, их наличие не оказывает существенного влияния на кинетические параметры реакции в целом [87, 126].

4.3 Природа электроактивной частицы

После того, как на основании диагностических критериев метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала сделаны предварительные заключения о механизме процесса осаждения никеля, необходимо решить вопрос о природе электроактивного комплекса. Для этой цели мы воспользовались подходом, предложенным авторами [129]. Он основан на исследовании зависимостей параметров исследуемого процесса: равновесного потенциала и плотности тока при постоянном перенапряжении от ионного состава электролита в прикатодном слое.

Выражение, позволяющее установить состав электрохимически активных ионов и найти \bar{j} – среднее число лигандов, имеет вид [126]:

$$\bar{j} = \frac{\partial \ln i_k}{\partial \ln [L^z]_s} + \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L^z]_s} + \frac{\alpha z_\alpha F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{eq}}{\partial \ln [L^z]_s}, \quad (4.3)$$

где $[L^z]_s$ – равновесная концентрация лиганда на поверхности электрода.

В частном случае при перенапряжении, равном нулю, вместо тока катодной реакции i_k при расчетах следует брать ток обмена i^0 . При этом вместо значения равновесного потенциала E_{eq} можно использовать значение стационарного потенциала E_{st} , так как закономерности изменения этих

величин, как было показано ранее, одинаковы. Тогда уравнение (4.3) принимает вид:

$$\bar{j} = \frac{\partial \ln i^0}{\partial \ln [L^{z-}]_0} + \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L^{z-}]_0} + \frac{\alpha z_{\alpha} F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{st}}{\partial \ln [L^{z-}]_0}, \quad (4.4)$$

где $[L^{z-}]_0$ – равновесная концентрация лиганда, поскольку при значении $\eta = 0$ поверхностная и объемная концентрации лиганда равны.

В табл. 4.3 приведены величины, использованные для расчета среднего числа лигандов электроактивного комплекса в электролитах с различными органическими кислотами. Среднее число лигандов \bar{j} закономерно меняется с ростом $C(N_xL)$ в соответствии с построенными ранее распределительными диаграммами (рис. 3.1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что все существующие в растворе комплексы участвуют в разряде параллельно. Тогда суммарный катодный ток, с одной стороны, пропорционален произведению концентраций отдельных комплексных частиц, а с другой – определяется объемной долей каждой из них [58, 124]:

$$i_k = \sum_{j=1}^{p=3} i_{k,j} = \sum_{j=1}^3 i_k \cdot X_j, \quad (4.5)$$

где $i_{k,j}$ – парциальный катодный ток разряда j -го комплекса, X_j – доля соответствующего комплекса в растворе.

Итак, мы установили, что при электровосстановлении ионов никеля из электролитов с различными органическими кислотами все существующие в растворе комплексные частицы принимают участие в разряде и вносят в суммарный катодный ток вклад, пропорциональный их доле в растворе. Тот факт, что все комплексы в растворе являются электроактивными, позволяет использовать некоторые диагностические критерии метода вольтамперометрии применительно к конкретным комплексам никеля.

Таблица 4.3

Величины, использованные для расчета среднего числа лигандов электроактивной частицы в электролитах с различными органическими кислотами

Элект-ролит	$C(H_xL)$, М	$[L^{z-}]_0$, М	Φ	$\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L^{z-}]_0}$	$\frac{\partial \ln i^0}{\partial \ln [L^{z-}]_0}$	$\frac{\partial \ln E_{st}}{\partial \ln [L^{z-}]_0}$	\bar{j}
HGly	0.02	$3.82 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.0190	0.16	-0.0060	0.12
	0.04	$6.71 \cdot 10^{-7}$	1.55	0.2777			0.38
	0.06	$1.48 \cdot 10^{-6}$	1.98	0.4528			0.55
	0.08	$2.23 \cdot 10^{-6}$	2.53	0.6073			0.71
	0.10	$3.10 \cdot 10^{-6}$	3.23	0.7425			0.84
	0.20	$8.87 \cdot 10^{-6}$	9.41	1.0146			1.12
	0.30	$1.60 \cdot 10^{-5}$	20.69	1.3434			1.44
	0.40	$2.36 \cdot 10^{-5}$	37.79	1.5325			1.63
	0.50	$3.16 \cdot 10^{-5}$	61.16	1.6568			1.76
	0.60	$3.98 \cdot 10^{-5}$	91.51	1.7465			1.85
HAla	0.02	$5.89 \cdot 10^{-7}$	1.15	0.0670	0.28	-0.0216	0.13
	0.04	$1.24 \cdot 10^{-6}$	1.32	0.1882			0.25
	0.06	$1.95 \cdot 10^{-6}$	1.52	0.3056			0.37
	0.08	$2.72 \cdot 10^{-6}$	1.74	0.4097			0.47
	0.10	$3.54 \cdot 10^{-6}$	1.99	0.5031			0.56
	0.20	$8.21 \cdot 10^{-6}$	3.60	0.7059			0.77
	0.30	$1.35 \cdot 10^{-5}$	5.86	0.9779			1.04
	0.40	$1.90 \cdot 10^{-5}$	8.71	1.1557			1.22
	0.50	$2.48 \cdot 10^{-5}$	12.24	1.2829			1.34
	0.60	$3.07 \cdot 10^{-5}$	16.43	1.3803			1.44
HSer	0.02	$9.71 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.0820	0.22	-0.0087	0.21
	0.04	$2.24 \cdot 10^{-6}$	1.60	0.2960			0.42
	0.06	$3.86 \cdot 10^{-6}$	2.09	0.4867			0.61
	0.08	$5.86 \cdot 10^{-6}$	2.75	0.6565			0.78
	0.10	$8.32 \cdot 10^{-6}$	3.65	0.8082			0.93
	0.20	$2.57 \cdot 10^{-5}$	12.92	1.1212			1.25
	0.30	$4.82 \cdot 10^{-5}$	32.97	1.4903			1.62
	0.40	$7.28 \cdot 10^{-5}$	66.24	1.6919			1.82
H ₂ Asp	0.02	$1.32 \cdot 10^{-10}$	1.33	0.0126	0.14	-0.0064	0.03
	0.04	$3.96 \cdot 10^{-10}$	2.00	0.3691			0.38
	0.06	$1.20 \cdot 10^{-9}$	4.03	0.6321			0.65
	0.08	$4.83 \cdot 10^{-8}$	123.01	0.9251			0.94
	0.10	$1.49 \cdot 10^{-6}$	3770.21	0.9981			1.01
	0.20	$8.91 \cdot 10^{-6}$	22702.64	1.0039			1.02
	0.30	$1.63 \cdot 10^{-5}$	41827.18	1.0117			1.03
	0.40	$2.38 \cdot 10^{-5}$	61510.53	1.0189			1.03
	0.50	$3.12 \cdot 10^{-5}$	81202.08	1.0259			1.04
	0.60	$3.86 \cdot 10^{-5}$	101162.47	1.0289			1.04

продолжение таблицы 4.3

Элект-ролит	$C(H_xL),$ М	$[L^{z-}]_0,$ М	Φ	$\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L^{z-}]_0}$	$\frac{\partial \ln i^0}{\partial \ln [L^{z-}]_0}$	$\frac{\partial \ln E_{st}}{\partial \ln [L^{z-}]_0}$	\bar{j}
HAc	0.02	$6.41 \cdot 10^{-3}$	1.18	0.2235	0.18	-0.0059	0.15
	0.04	$1.40 \cdot 10^{-2}$	1.40	0.3673			0.33
	0.06	$2.20 \cdot 10^{-2}$	1.66	0.4931			0.48
	0.08	$3.10 \cdot 10^{-2}$	1.96	0.6041			0.60
	0.10	$4.00 \cdot 10^{-2}$	2.29	0.8510			0.72
	0.20	$9.80 \cdot 10^{-2}$	4.90	1.1746			0.96
	0.30	$1.67 \cdot 10^{-1}$	9.17	1.3679			1.29
	0.40	$2.42 \cdot 10^{-1}$	15.23	1.4920			1.48
	0.50	$3.20 \cdot 10^{-1}$	23.11	1.5768			1.60
	0.60	$4.00 \cdot 10^{-1}$	32.86				1.69
H ₂ Succ	0.02	$1.39 \cdot 10^{-7}$	15.56	0.2500	0.17	-0.0073	0.25
	0.04	$4.17 \cdot 10^{-7}$	44.67	0.9601			0.96
	0.06	$1.25 \cdot 10^{-6}$	131.89	0.9863			0.99
	0.08	$1.16 \cdot 10^{-4}$	12147.70	0.9983			1.00
	0.10	$8.20 \cdot 10^{-3}$	858646.98	1.0000			1.00
	0.20	$4.90 \cdot 10^{-2}$	$5.13 \cdot 10^6$	1.0000			1.00
	0.30	$8.98 \cdot 10^{-2}$	$9.40 \cdot 10^6$	1.0000			1.00
	0.40	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^7$	1.0000			1.00
	0.50	$1.71 \cdot 10^{-1}$	$1.79 \cdot 10^7$	1.0000			1.00
	0.60	$2.10 \cdot 10^{-1}$	$2.19 \cdot 10^7$	1.0000			1.00

Например, для расчета концентрационных критериев Семерано $X_{C,j}$ необходимо найти величины равновесных концентраций комплексов никеля в зависимости от состава раствора, а также определить парциальные токи восстановления комплексных частиц, пользуясь уравнением (4.5). Результаты расчетов представлены на рис. 4.15, откуда видно, что для всех исследуемых систем величины $X_{C,j}$ близки к единице.

Параметры $i_p / [NiL_j]$, также как и $i_p / C(N_xL)$, резко возрастают при уменьшении концентраций комплексов, что указывает на их участие в процессе в адсорбированном состоянии. Полученные зависимости представлены на рис. 4.16 на примере аспарагинатного электролита. Для остальных систем наблюдаются аналогичные зависимости.

Несмотря на то, что все частицы в исследуемых электролитах являются электроактивными, их вклад в скорость электроосаждения никеля, скорее всего, будет разным, поскольку константы устойчивости комплексов различаются. Для оценки вклада различных комплексных ионов в скорость процесса разряда экспериментальные данные по изменению плотности тока пика (i_p) и потенциала пика (E_p) в зависимости от концентрации ионов никеля и аминокислот сопоставляли с величинами равновесных концентраций комплексов никеля, рассчитанными на основании анализа ионных равновесий. Установлено, что наиболее четкие корреляции параметров поляризационных кривых удается получить с концентрацией свободных ионов никеля (аквакомплексов). При этом с ростом концентрации $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ плотность тока пика увеличивается, а сам пик сдвигается в область более отрицательных потенциалов (рис. 4.17). Увеличение концентрации нейтральных и отрицательно заряженных комплексов никеля приводит к снижению плотности тока пика и смещению потенциала пика в положительном направлении.

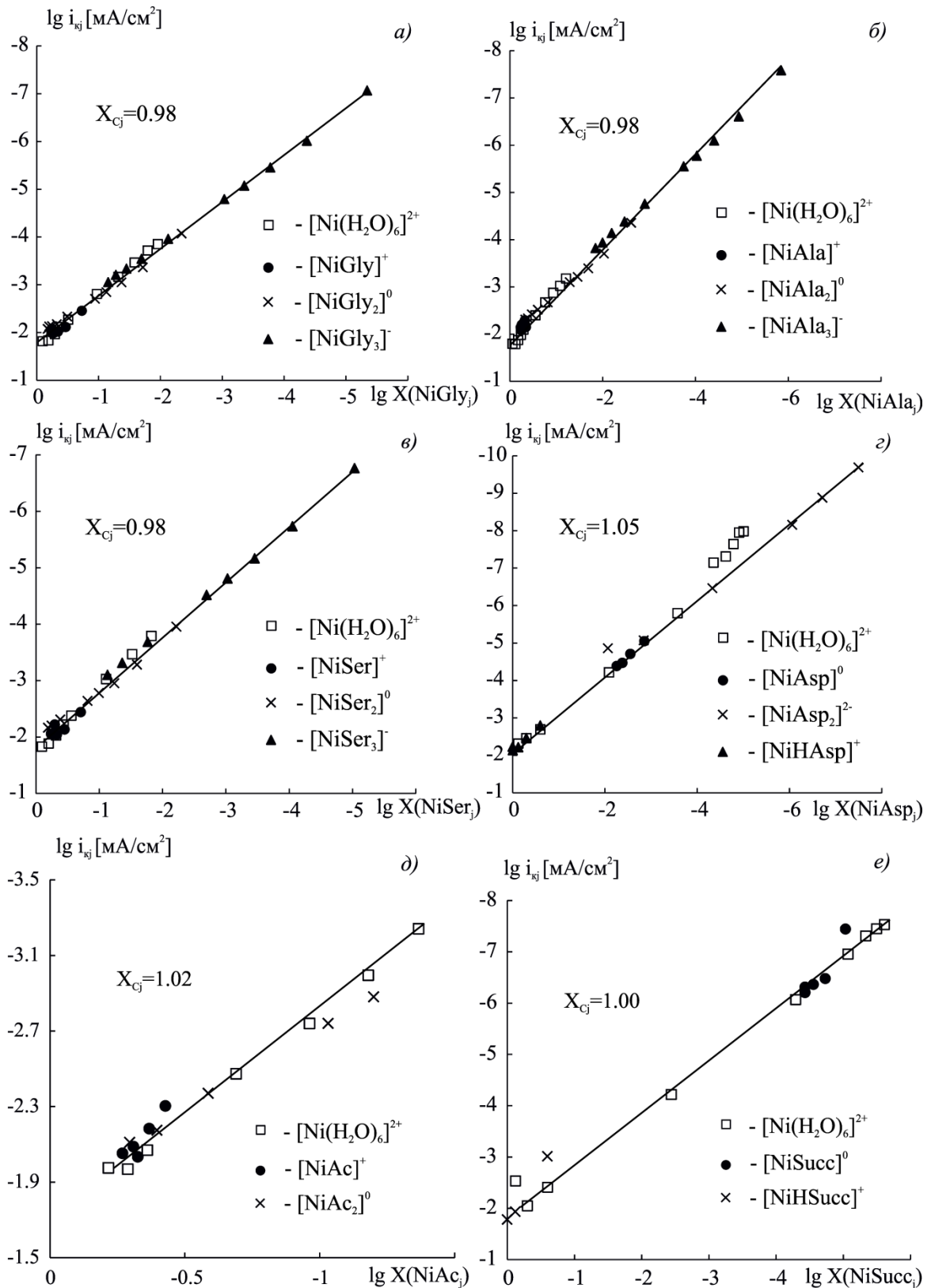


Рис. 4.15. Зависимости парциальных плотностей токов восстановления комплексных ионов никеля от долей соответствующих комплексов в электролитах никелирования, содержащих: а) HGly; б) HAla; H₂Succ; в) HSer; г) H₂Asp; д) HAc; е) H₂Succ.

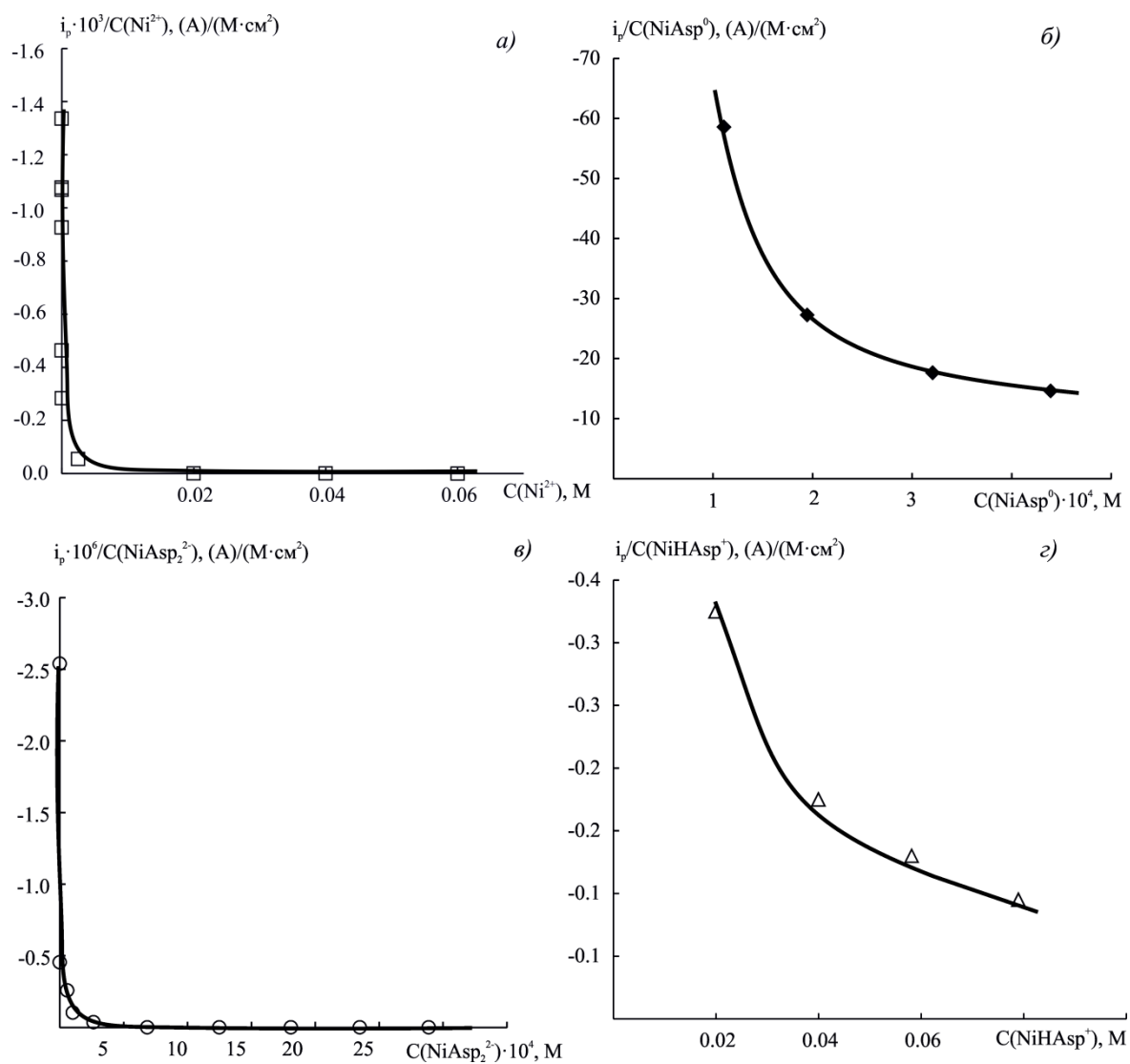


Рис. 4.16. Зависимости параметра $i_p / [\text{NiH}_x \text{Asp}_j]$ от концентрации соответствующего комплекса в аспарагинатном электролите, pH 5.5.

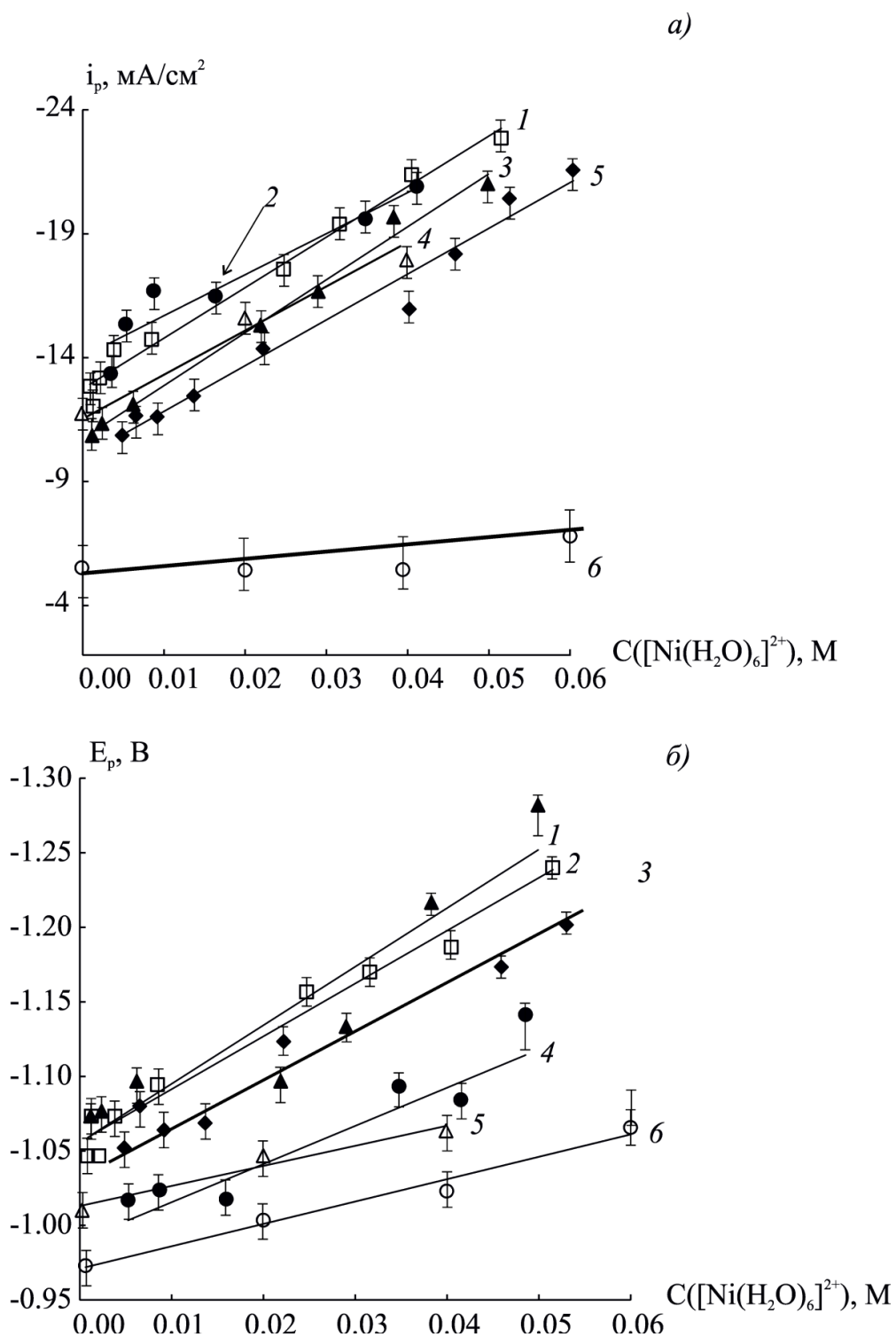
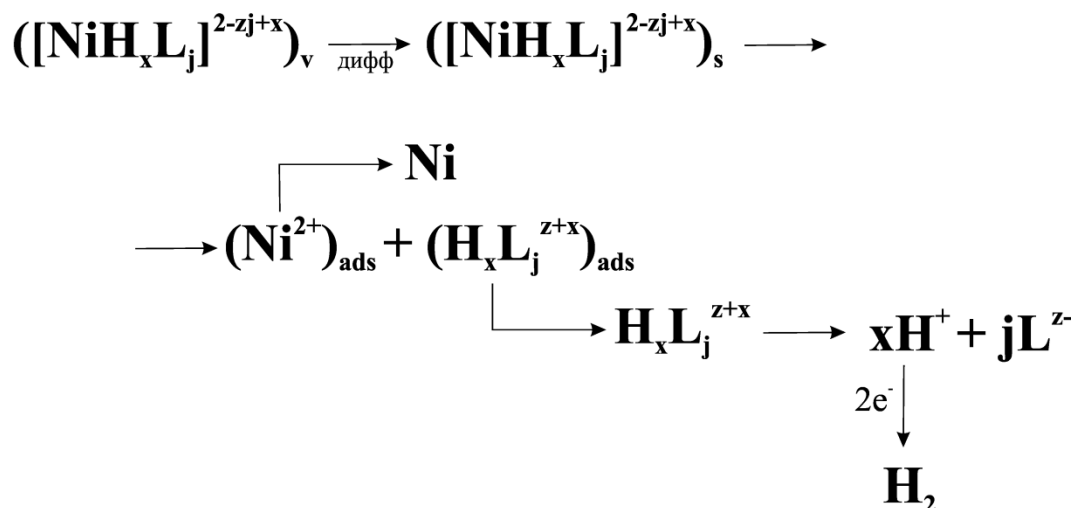


Рис. 4.17. Зависимости плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) от концентрации аквакомплексов никеля ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) в электролитах с различными органическими кислотами: а) 1 – HGly – (\square); 2 – HAc (\bullet); 3 – HSer – (\blacktriangle), 4 – H_2Succ (Δ); 5 – HAla – (\blacklozenge); 6 – H_2Asp (\circ); б) 1 – HSer (\blacktriangle); 2 – HGly (\square); 3 – HAla (\blacklozenge); 4 – HAc (\bullet); 5 – H_2Succ (Δ); 6 – H_2Asp (\circ).

Диагностические критерии, использованные для установления механизма электровосстановления ионов никеля и природы электроактивной частицы, обобщены в табл. 4.4. На их основании была предложена схема процесса:



Согласно этой схеме, процесс является необратимым и протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен стадиями адсорбции, предшествующей гетерогенной химической реакции с участием всех комплексов, присутствующих в растворе и реакцией выделения водорода, протекающей параллельно с процессом электроосаждения. Все комплексные частицы в электролите принимают участие в электрохимическом процессе. Однако наибольший вклад в скорость осаждения никеля вносят $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

4.4 Определение кинетических характеристик процесса

На основании экспериментальных данных по зависимостям основных параметров поляризационных кривых, регистрируемых на рабочем электроде, от различных факторов можно определить основные кинетические

Таблица 4.4

Диагностические критерии метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, использованные для установления механизма электровосстановления ионов никеля и природы электроактивной частицы в электролитах с различными кислотами

КРИТЕРИЙ		HGly	HAla	HSer	H ₂ Asp	HAc	H ₂ Succ
$X_c = (\partial \lg i_j / \partial \lg C)_v$	Ni ²⁺	1.13	1.25	1.17	1.17	1.18	0.99
	[NiL] ⁿ	0.87	0.85	0.85	1.04	0.88	1.73
	[NiL ₂] ⁿ	0.89	0.87	0.86	0.86	0.89	–
	[NiL ₃] ⁿ	0.94	0.93	0.92	–	–	–
	[NiHL] ⁺	–	–	–	1.04	–	1.46
Быстрый рост отношения $i_p / [NiL_j]$ при малых $[NiL_j]$	Ni ²⁺	+	+	+	+	+	+
	[NiL] ⁿ	–	–	–	–	–	–
	[NiL ₂] ⁿ	+	+	+	+	+	+
	[NiL ₃] ⁿ	+	+	+	+	+	+
	[NiHL] ⁺	+	+	+	+	+	+
$X_v = (\partial \lg i_p / \partial \lg v)_{C(H_xL)}$		0.34	0.34	0.38	0.26	0.34	0.34
Пропорциональность между i_p и $C(H_xL)$		–	–	–	–	–	–
Смещение E_p в отрицательном направлении с ростом v		+	+	+	+	+	+
Линейная зависимость $E_p - \lg v$		+	+	+	+	+	+
Экстраполяция в начало координат $i_p - \sqrt{v}$		–	–	–	–	–	–
Разница $E_{pc} - E_{pa}$ более 1 В		+	+	+	+	+	+

«+» – критерий выполняется;

«–» – критерий не выполняется

характеристики процесса, такие как коэффициент переноса заряда αz_{α} и константа скорости переноса заряда k_s , используя уравнения [126, 127]:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857 RT}{\alpha z_{\alpha} F}, \quad (4.6)$$

$$\text{и } i_p = 0.227 z F C^0 k_s \exp\left[-\frac{\alpha z_{\alpha} F}{RT} (E_p - E^0)\right]. \quad (4.7)$$

Значения указанных параметров, найденные для электролитов никелирования с исследуемыми органическими кислотами, представлены в табл. 4.5. В растворах с HAc, HAla, HGly, HSer коэффициент переноса заряда αz_{α} изменяется незначительно и возрастает в сукцинатных и аспарагинатных электролитах. Константа скорости переноса заряда k_s , в представленном ряду снижается. Чтобы объяснить такую закономерность, мы попытались связать значения кинетических параметров с эффективной константой устойчивости комплексов, которую рассчитывали по уравнению (4.1). Из рис. 4.18 видно, что с увеличением прочности комплексных частиц, присутствующих в растворе, константа скорости переноса заряда k_s снижается.

Таблица 4.5

Кинетические параметры процесса электровосстановления ионов никеля из электролитов с исследуемыми органическими кислотами ($C(H_xL) = 0.20M$)

Органическая кислота	Коэффициент переноса αz_{α}	Константа скорости переноса заряда k_s , см/с
HAc	0.29±0.04	6.90·10 ⁻⁸
HAla	0.26±0.07	5.10·10 ⁻⁸
HGly	0.27±0.05	4.09·10 ⁻⁸
HSer	0.28±0.05	2.83·10 ⁻⁸
H ₂ Succ	0.34±0.06	1.01·10 ⁻⁸
H ₂ Asp	0.50±0.06	2.92·10 ⁻¹³

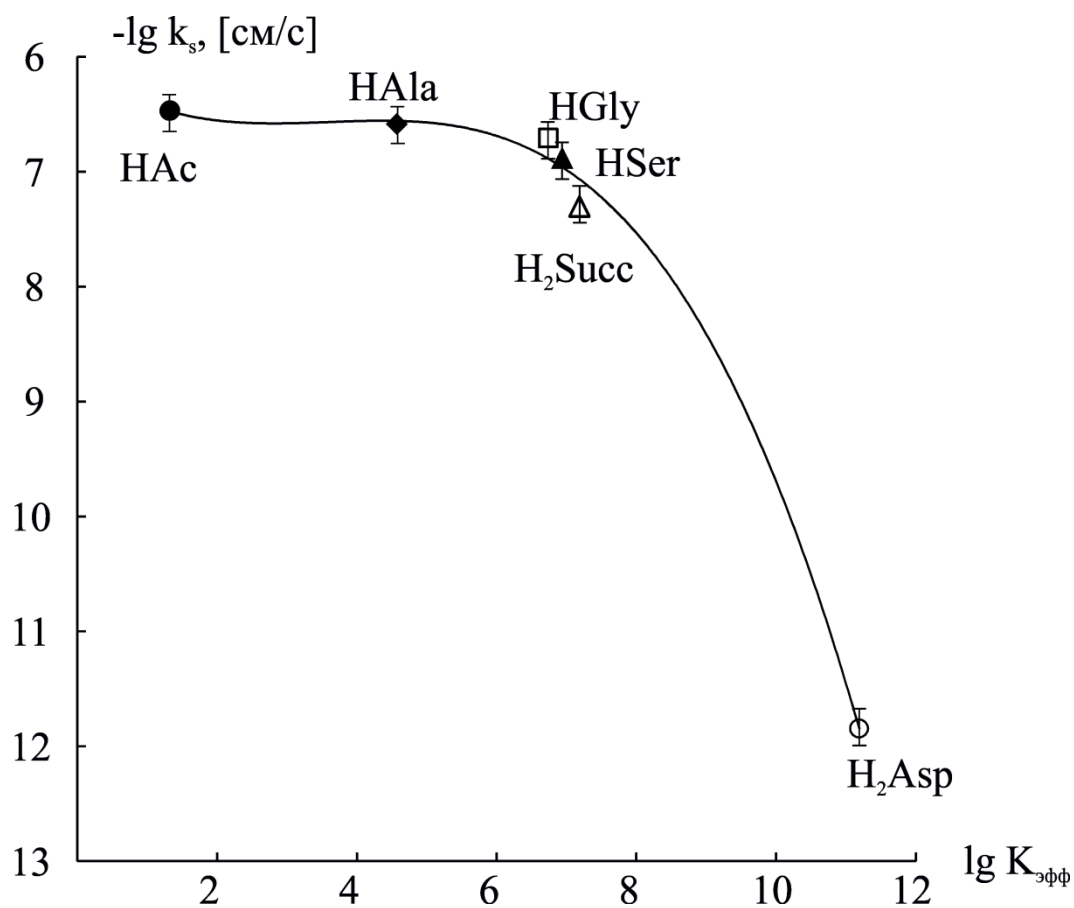


Рис. 4.18. Зависимость константы скорости переноса заряда k_s от эффективной константы устойчивости комплексов никеля в растворах с различными органическими кислотами при $C(H_xL) = 0.20$ М.

Таким образом, данные по влиянию концентрации исследуемых кислот и экспериментальных условий на скорость осаждения никеля позволили сделать вывод, что малые концентрации кислот способствуют ускорению процесса за счет реализации мостикового механизма, а большие – замедляют его в результате 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. Механизм процесса предполагает необратимое восстановление ионов Ni(II), происходит в смешанном диффузионно-кинетическом режиме с преимущественным контролем стадии переноса заряда. Помимо реакции выделения водорода, протекающей параллельно процессу электроосаждения, возможно присутствие адсорбции реагирующих частиц и предшествующей химической реакции, которые не носят лимитирующего характера. Рассчитаны кинетические параметры (коэффициент переноса заряда αz_α и константа скорости переноса заряда k_s) электровосстановления ионов никеля из электролитов с исследуемыми органическими кислотами. В растворах с HAc, HAla, HGly, HSer коэффициент переноса заряда изменяется незначительно и возрастает в сукцинатных и аспарагинатных электролитах. Константа скорости переноса заряда k_s , в представленном ряду снижается и коррелирует с увеличением устойчивости комплексов.

Глава 5 Электрoкpисталлизация никеля из электролитов, содержащих органические кислоты

Для формирования структуры, свойств тонких пленок никеля методом электроосаждения необходимо знание закономерностей протекания начальных стадий образования новой фазы. В этой главе обсуждаются результаты исследования кинетики образования и роста зародышей никеля из электролитов, содержащих аминокислоты и карбоновые кислоты.

5.1 Кинетические закономерности процесса

Для определения диапазона потенциалов, при которых протекает электровосстановление ионов никеля, проводили вольтамперометрические исследования. На рис. 5.1 приведены циклические катодные кривые электрoкpисталлизации никеля из электролитов никелирования, содержащих аминокислоты и карбоновые кислоты. На вольтамперограммах для всех исследованных электролитов в области потенциалов $-0.85 \dots -0.92$ В имеется пик, отвечающий максимальной скорости восстановления ионов никеля. Дальнейший рост тока обусловлен преимущественно увеличением скорости параллельной реакции выделения водорода. Наблюдающееся при потенциалах $-0.72 \dots -0.76$ В пересечение катодных ветвей, полученных при прямом и обратном сканировании, указывает на переход от беззародышевого механизма осаждения при низких катодных потенциалах к образованию новой фазы через стадию зародышеобразования [87, 130]. Для потенциостатических исследований выбрана область потенциалов $-0.84 \dots -1.24$ В.

Полученные токовые транзисты при заданных потенциалах приведены на рис. 5.2.

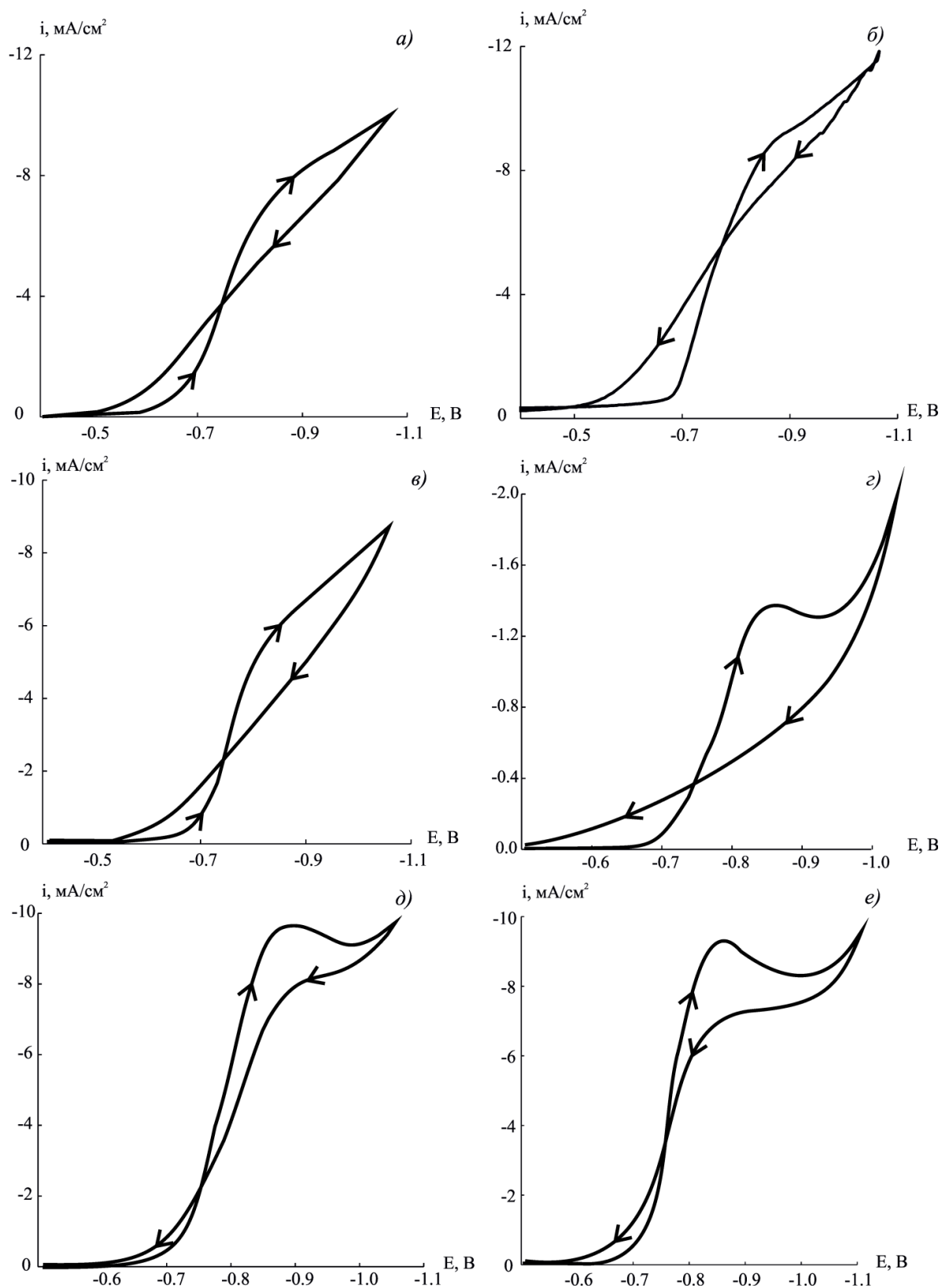


Рис. 5.1. Циклические вольтамперные катодные кривые электроосаждения никеля на медном электроде при $v = 0.005$ В/с в растворах, содержащих 0.08 М NiCl_2 и 0.20 М H_xL , pH 5.5, где: *a* – Hgly; *б* – HAla; *в* – HSer; *г* – H_2Asp ; *д* – HAc; *е* – H_2Succ .

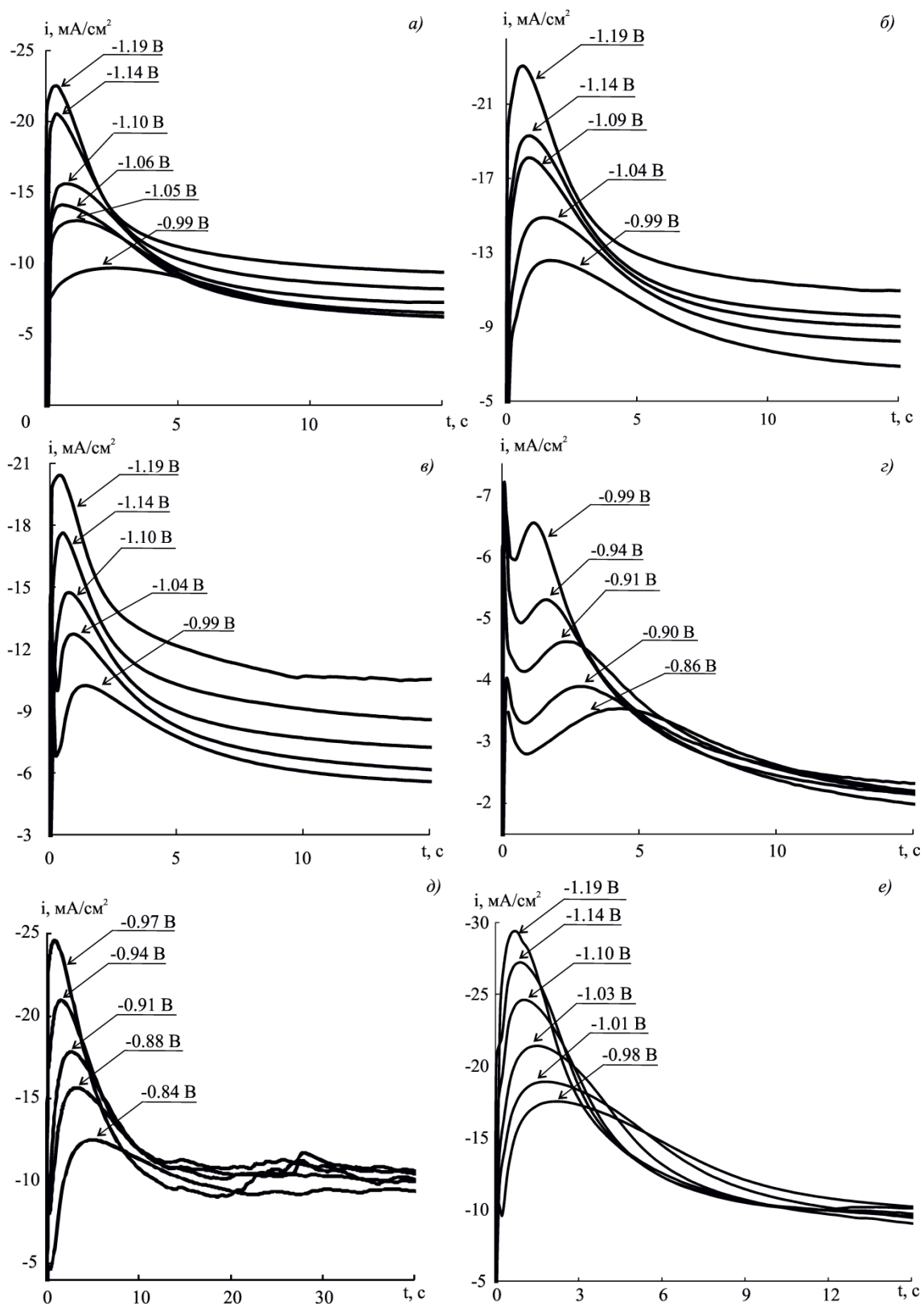
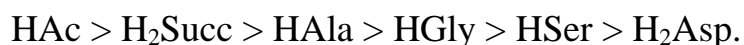


Рис. 5.2. Хроноамперограммы электроосаждения никеля при различных потенциалах в растворах с различными органическими кислотами: *a* – HGly; *б* – HAla; *в* – HSer; *г* – H₂Asp; *д* – HAc; *e* – H₂Succ.

На начальном участке кривых наблюдается высокий спадающий ток, обусловленный зарядением двойного слоя и, возможно, адсорбционно-десорбционными процессами, осложняющими процесс зародышеобразования [96]. С ростом катодного потенциала этот участок сокращается. Все кривые характеризуются максимумом катодного тока (i_m) с последующим спадающим участком, обусловленным исчерпанием активных центров подложки, перекрыванием зон экранирования или коалесценцией растущих кристаллов [92]. Спадающий участок затем стремится к предельному току, отвечающему линейному массопереносу ионов к катоду [96]. На хроноамперограммах, полученных в уксуснокислых электролитах, на данном участке наблюдаются колебания тока, вызванные высокой скоростью выделения водорода (рис. 5.2 *д*).

Нуклеационные кривые соответствуют поведению, описываемому моделями, рассматривающими множественное зародышеобразование и рост 3D кристаллитов в условиях лимитирующей диффузии [101]. Форма транзиентов практически не меняется с увеличением катодного потенциала осаждения (рис. 5.2). При переходе к более отрицательным потенциалам потенциостатические кривые характеризуются более четким пиком, для которого i_m растет, а соответствующее ему время (t_m) уменьшается.

Для выявления влияния природы органических кислот на процесс электрокристаллизации на рис. 5.3 представлены потенциостатические транзиенты, полученные из исследуемых электролитов при одном потенциале. Как видно, скорость процесса, о которой судили по величине токов максимумов i_m , уменьшается в следующем ряду :



Данный порядок совпадает с рядом по скорости электроосаждения никеля (рис. 4.1 *а*), полученным на основании анализа полных вольтамперных кривых без вычета вклада реакции выделения водорода.

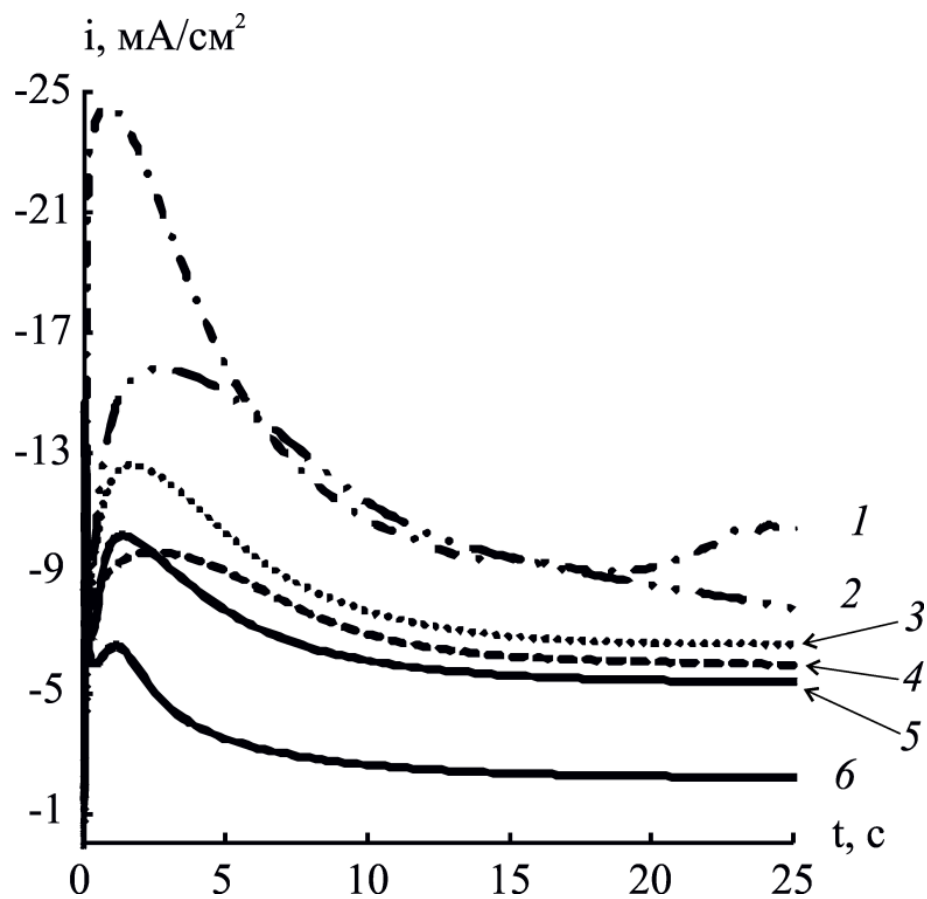


Рис. 5.3. Хроноамперограммы электроосаждения никеля при $E = -0.99$ В, в растворах с различными органическими кислотами: 1 – HAc; 2 – H₂Succ; 3 – HAla; 4 – HGly; 5 – HSer; 6 – H₂Asp.

5.2 Механизм нуклеации

Для установления механизма процесса была применена теоретическая модель Шарифкера-Хиллса, описывающая множественную нуклеацию в условиях диффузионно контролируемых процессов [96]. Токовые транзисты сравнивали с кривыми, рассчитанными по уравнениям, отвечающим мгновенной

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad (5.1)$$

и прогрессирующей нуклеации

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2. \quad (5.2)$$

На рис. 5.4 представлены сравнительные данные для электрокристаллизации никеля на поликристаллическом медном из электролитов, содержащих исследуемые органические кислоты. В растворах с HGly , HAla , HSer и H_2Succ до $t/t_m < 5$ наблюдается совпадение экспериментальных транзистов в критериальных координатах с теоретическим безразмерным графиком для мгновенного зародышеобразования. При $t/t_m > 5$ экспериментальные кривые, лежат выше теоретической линии, рассчитанной по уравнению (5.1). Для уксуснокислого электролита отклонения видны уже при $t/t_m > 1$. Для аспарагинатного электролита однозначный вывод сделать сложно, так как при $t/t_m < 1$ экспериментальная кривая соответствует отклику для мгновенного зародышеобразования, в то время как при $t/t_m > 1$ – прогрессирующего. Как видно, данная модель ни в одном из случаев полностью не описывает процесс. Большинство исследователей связывают отклонения от теоретической модели Шарифкера-Хиллса с вкладом параллельной реакции выделения водорода.

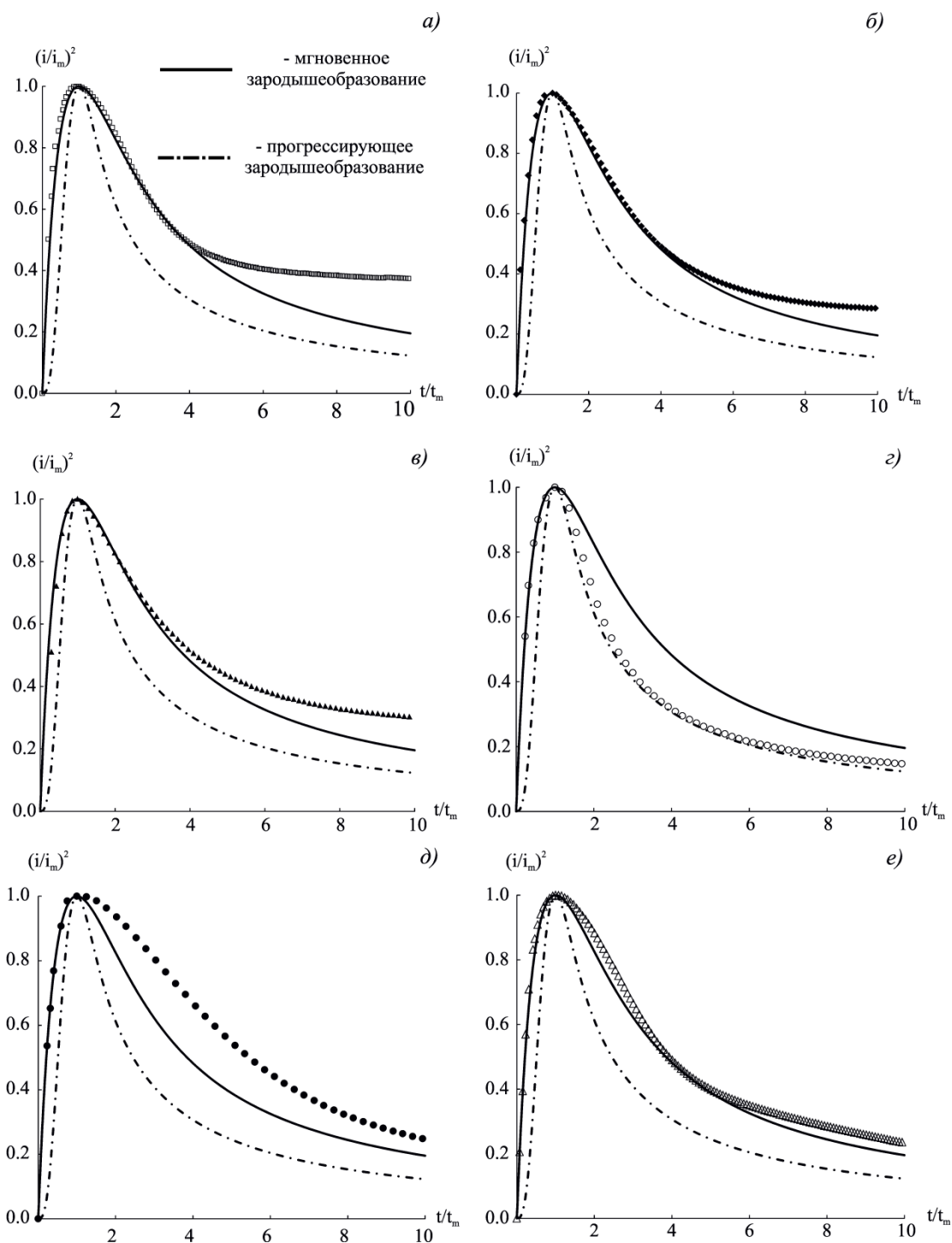


Рис. 5.4. Сравнение теоретических безразмерных графиков для мгновенного и прогрессирующего зародышеобразования, рассчитанных по уравнениям (5.1) и (5.2), с экспериментальными токовыми транзидентами электроосаждения никеля при $E = -0.99$ В для электролитов с различными органическими кислотами: а) HGly (\square); б) HAla (\blacklozenge); в) HSer (\blacktriangle); г) H₂Asp (\circ); д) HAc (\bullet); е) H₂Succ (Δ);.

Для описания процесса электрокристаллизации никеля с параллельно протекающей реакцией выделения водорода использовали модель Паломара-Пардаве – Шарифкера и др. [101], в которой проводится нелинейная аппроксимация экспериментальных данных следующим уравнением:

$$i_{\text{total}}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \cdot \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right). \quad (5.3)$$

Здесь $P_1^* = P_1 (2C_0 M / \pi \rho)^{1/2}$; $P_1 = z_H F k_H$; $P_2 = (8\pi^3 C_0 / \rho)^{1/2} N_0 D$; $P_3 = A$; $P_4 = (2FD^{1/2} C_0 / \pi^{1/2})$; $z_H F$ – молярный заряд, перенесенный в процессе выделения водорода, Кл/моль; k_H – константа скорости реакции выделения водорода, моль/см²/с; C_0 – концентрация ионов никеля в объеме раствора, моль/см³; ρ – плотность осадка, г/см³; M – молярная масса никеля, г/моль; A – скорость нуклеации, с⁻¹; N_0 – плотность числа активных центров нуклеации на поверхности электрода, см⁻²; D – средний коэффициент диффузии ионов никеля в растворе, см²/с.

Оптимизацию уравнения (5.3) производили с использованием матричной математической системы MATLAB, применяя метод Левенберга-Марквардта для нахождения значения параметров P_1^* , P_2 , P_3 и P_4 , значения которых представлены в таблице 5.1.

В качестве примера на рис. 5.5. приведены экспериментальный транзистент, полученный в растворе с серином при $E = -1.09$ В, и теоретическая кривая после аппроксимирования экспериментальных данных уравнением (5.3). В целом теоретическая кривая хорошо описывает экспериментальный транзистент во всем интервале времени его регистрирования.

Таблица 5.1

Значения параметров P_1^* , P_2 , P_3 и P_4 , рассчитанных посредством нелинейной аппроксимации экспериментальных данных уравнением (5.3), для электролитов никелирования с органическими кислотами при pH 5.5

Кислота	E, В	$P_1^* \cdot 10^3$, мА см ⁻²	P_2 , с ⁻¹	P_3 , с ⁻¹	$P_4 \cdot 10^3$, мА см ⁻² с ^{1/2}
HGly	-0.99	0.21	0.50	$0.92 \cdot 10^5$	21.46
	-1.00	0.26	0.61	$0.49 \cdot 10^5$	20.58
	-1.05	0.62	1.01	$0.36 \cdot 10^5$	19.80
	-1.06	0.46	1.02	$0.52 \cdot 10^5$	19.57
	-1.09	1.10	1.72	$1.02 \cdot 10^5$	18.87
	-1.10	1.48	1.55	$0.34 \cdot 10^5$	18.70
	-1.14	2.96	2.91	$0.13 \cdot 10^5$	17.02
	-1.19	5.88	8.32	$2.13 \cdot 10^5$	12.47
HAla	-0.99	0.71	0.75	$2.01 \cdot 10^4$	22.02
	-1.04	1.76	0.99	$7.21 \cdot 10^4$	21.63
	-1.09	2.74	1.55	$7.23 \cdot 10^4$	20.45
	-1.11	3.06	1.70	$2.22 \cdot 10^4$	20.12
	-1.14	3.32	1.83	$5.22 \cdot 10^4$	19.91
	-1.19	5.28	2.89	$4.56 \cdot 10^4$	17.99
	-1.21	6.27	3.34	$6.68 \cdot 10^4$	17.07
	-1.24	7.53	4.48	$9.35 \cdot 10^4$	15.57
HSer	-0.94	1.16	0.74	17.80	13.52
	-0.99	1.68	1.05	10.76	13.70
	-1.04	2.24	1.67	27.55	13.68
	-1.09	3.44	2.27	65.24	12.78
	-1.14	5.52	4.07	85.00	10.91
	-1.19	6.92	4.49	110.00	11.44
	-1.24	8.68	6.74	172.40	10.36
H ₂ Asp	-0.86	0.78	2.66	1.00	7.45
	-0.90	0.84	1.35	1.40	8.10
	-0.91	0.90	1.30	2.00	8.40
	-0.92	1.00	0.80	2.60	7.89
	-0.94	1.50	1.24	3.00	8.00
	-0.99	3.00	1.40	4.00	7.34
HAc	-0.83	0.09	0.26	4.30	37.00
	-0.84	0.10	0.28	5.20	38.00
	-0.88	0.13	0.41	6.00	38.90
	-0.91	0.86	0.57	6.30	37.00
	-0.94	0.69	0.83	25.00	35.97
	-0.97	1.36	0.99	32.50	36.00
H ₂ Succ	-0.99	0.15	0.47	38.40	36.40
	-1.01	0.18	0.75	41.20	35.00
	-1.03	0.19	1.10	48.50	33.00
	-1.10	0.28	1.50	57.00	32.00
	-1.14	0.62	2.04	64.00	30.92
	-1.19	1.03	2.44	78.60	29.58

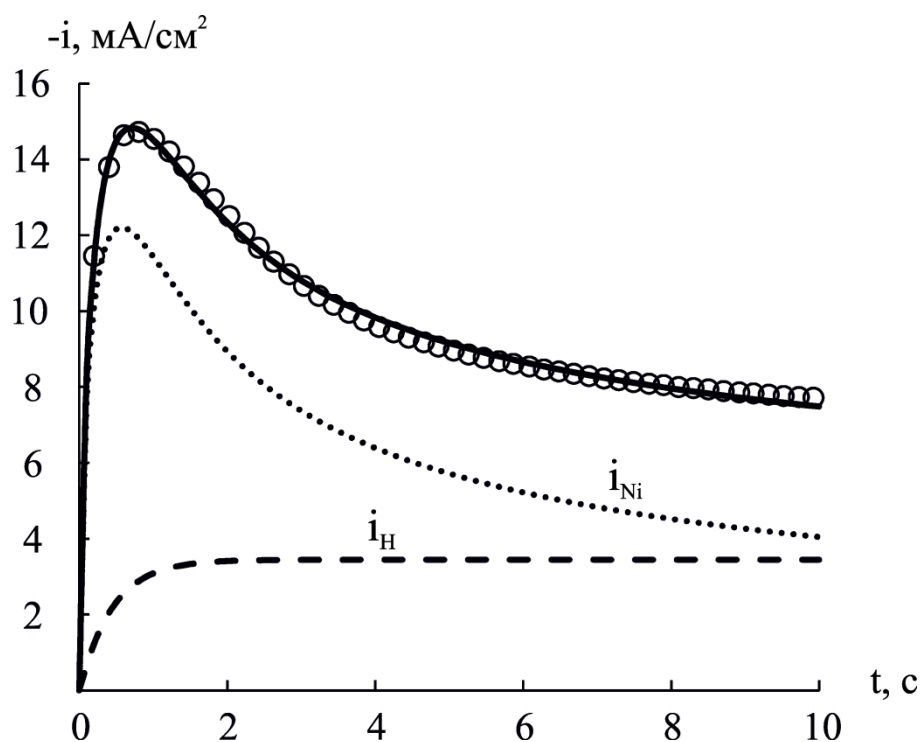


Рис. 5.5. Потенциостатические кривые электроосаждения никеля, полученные в растворе с серином при потенциале -1.09 В: (○) – экспериментальный транзист, (—) – теоретический транзист, рассчитанный в результате нелинейной аппроксимации экспериментальных данных уравнением (5.3), (i_{Ni}) и (i_H) – парциальные кривые электроосаждения никеля и выделения водорода, рассчитанные по уравнениям (5.4) и (5.5). Параметры аппроксимации: $P_1^* = 3.44$ мА см $^{-2}$, $P_2 = 2.27$ с $^{-1}$, $P_3 = 65.24$ с $^{-1}$, $P_4 = 12.78$ мА·см $^{-2}$ с $^{1/2}$ [131].

В рамках модели [101] имеется возможность расчета парциальных кривых реакций электровосстановления никеля (i_{Ni}) и выделения водорода (i_H) на основании кинетических параметров, полученных в результате нелинейной аппроксимации экспериментальных данных по уравнениям:

$$i_{Ni}(t) = P_4 t^{-1/2} \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\}, \quad (5.4)$$

$$i_H(t) = P_1^* \cdot \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\}, \quad (5.5)$$

По форме парциальная кривая электроосаждения никеля практически полностью повторяет экспериментальный транзистент. А вот вид кривой выделения водорода говорит о постоянстве вклада побочного процесса со временем. На рис. 5.6 представлены парциальные кривые электроосаждения никеля из всех электролитов при выбранном потенциале. Порядок расположения кривых не меняется по сравнению с суммарными экспериментальными транзистентами (рис. 5.3).

Полученные парциальные токовые транзистенты электроосаждения металла (рис. 5.6) сравнивали с моделью Шарифкера-Хиллса в нормированных координатах $(i/i_m)^2 - t/t^m$ (рис. 5.7). Как видно, все хроноамперограммы после корректировки на ток выделения водорода хорошо описываются уравнением (5.1), соответствующему механизму мгновенной нуклеации.

Кроме того, была проведена проверка полученного результата путём перестроения данных в критериальных билогарифмических координатах [91] для мгновенной:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - b_i i(t) t^{1/2}} \right] \right\} = \ln \left[(8\pi^3 C V_m)^{1/2} \cdot N_0 D \right] + \ln t \quad (5.6)$$

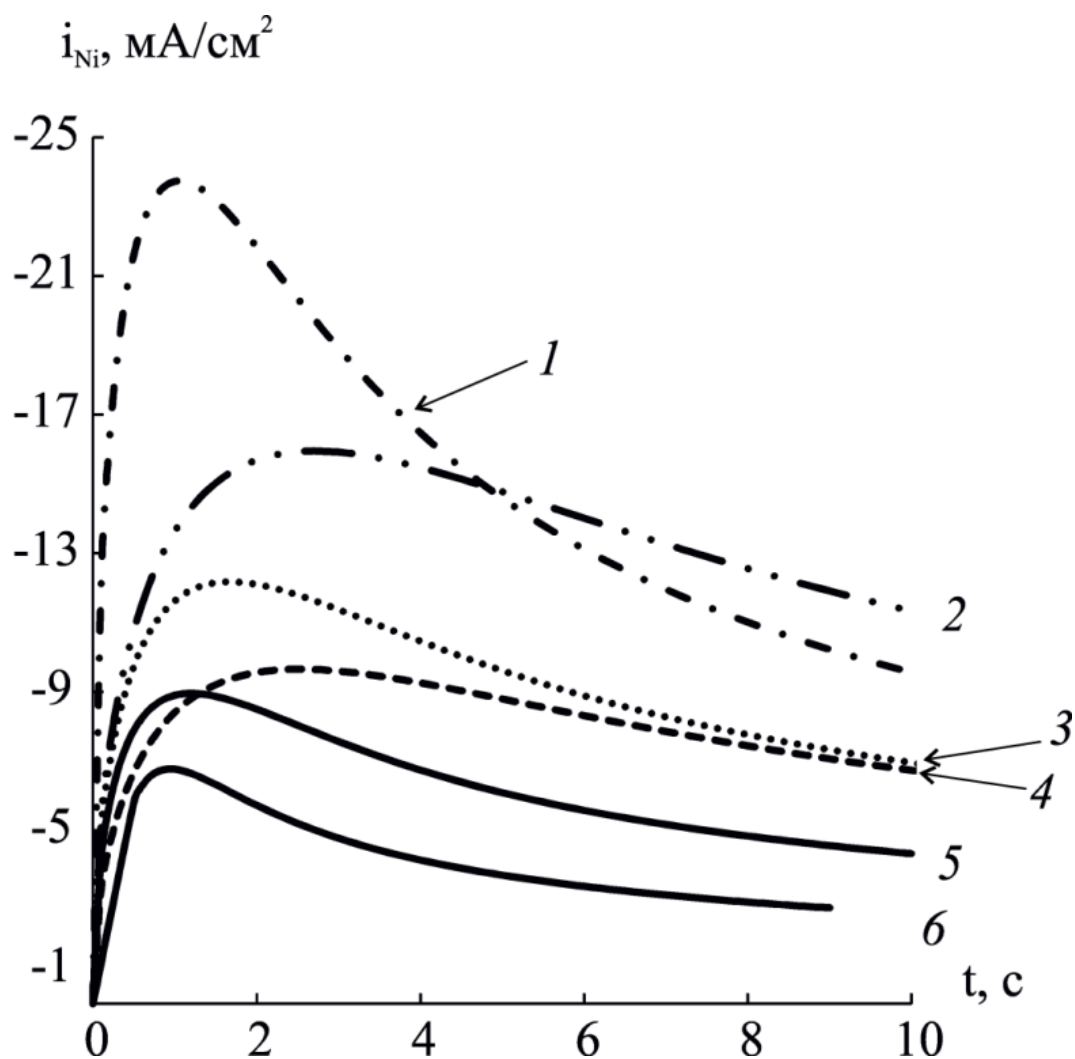


Рис. 5.6. Парциальные кривые электроосаждения никеля при $E = -0.99$ В, рассчитанные в результате нелинейной аппроксимации экспериментальных данных уравнением (5.3), в растворах с различными органическими кислотами: 1 – HAc; 2 – H₂Succ; 3 – HAla; 4 – HGly; 5 – HSer; 6 – H₂Asp.

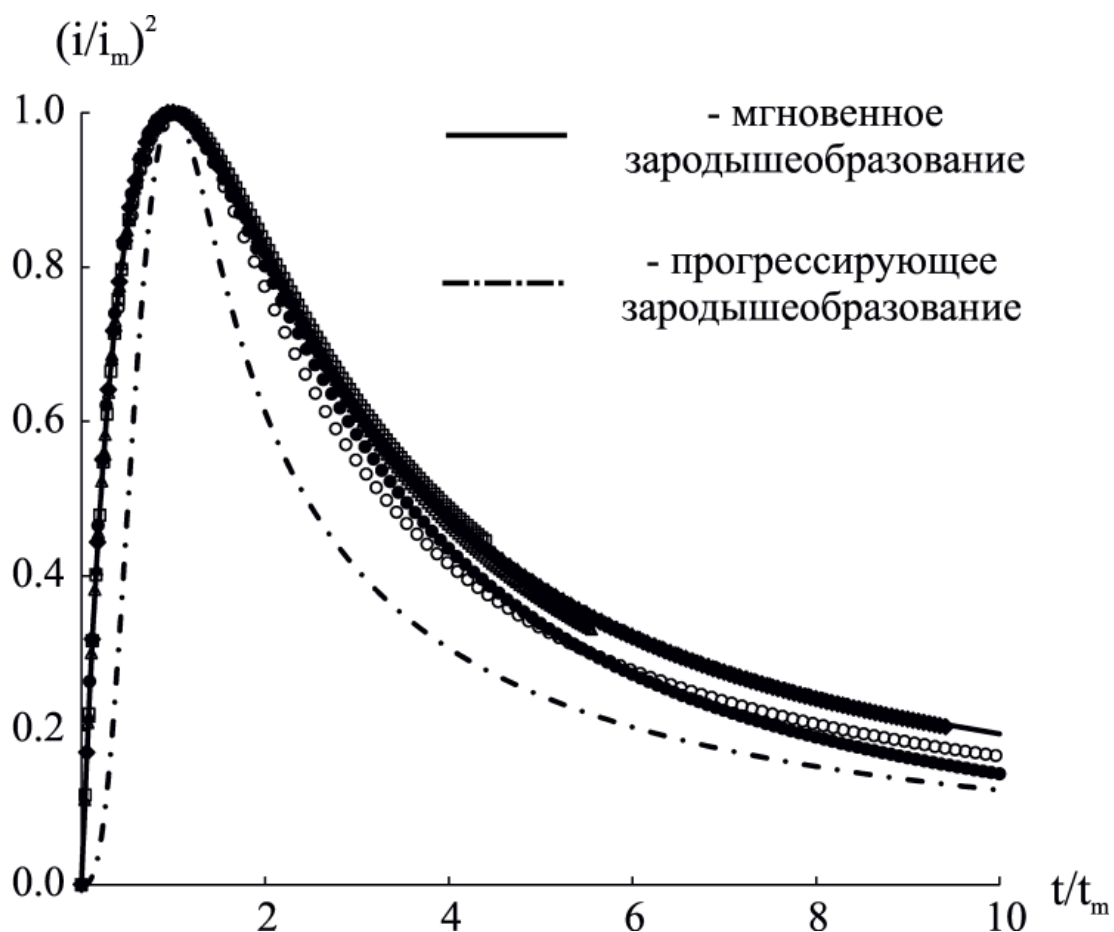


Рис. 5.7. Сравнение теоретических безразмерных графиков для мгновенного и прогрессирующего зародышеобразования, рассчитанных по уравнениям (5.1) и (5.2), с парциальными токовыми транзидентами электроосаждения никеля при $E = -0.99$ В для электролитов с различными органическими кислотами: HAc (●); HAla (◆); HGly (□); HSer (▲); H₂Succ (Δ); H₂Asp (○).

и прогрессирующей нуклеации:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - b_i i(t) t^{1/2}} \right] \right\} = \ln \left[(2\pi^3 C V_m)^{1/2} \cdot A \cdot D \right] + 2 \ln t, \quad (5.7)$$

где $b_i = \pi^{1/2} / zFD^{1/2}C$, $V_m = 6.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ – молярный объём никеля. По мнению авторов [91], это более надежный критерий выбора механизма по сравнению с безразмерными графиками, построенными на основе уравнений 5.1 и 5.2.

Экспериментальные данные, перестроенные в координатах $\ln \left[\ln \left(1 - b_i i(t) t^{1/2} \right)^{-1} \right] - \ln t$, ложатся для всех исследуемых систем на прямую с наклоном близким к единице (рис. 5.8), что в соответствии с уравнением (5.6) отвечает механизму мгновенной нуклеации.

4.3 Расчет кинетических параметров процесса

Для расчета кинетических характеристик процесса электрокристаллизации никеля использовались параметры P_1^* , P_2 , P_3 , P_4 , полученные в результате итерационной процедуры.

Средние значения коэффициентов диффузии ионов никеля в исследуемых системах были рассчитаны из параметра P_4 и приведены в табл. 5.2. Самые высокие значения D наблюдаются для электролитов с карбоновыми кислотами. В растворах с аминокислотами величины коэффициента диффузии меньше и снижаются при переходе от глицинатных к аспарагинатным электролитам.

Таблица 5.2

Средние значения коэффициентов диффузии ионов никеля в растворах с различными органическими кислотами

Органическая кислота	HGly	HAla	HSer	H ₂ Asp	HAc	H ₂ Succ
$D \cdot 10^6, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	4.63±0.27	5.34±0.79	1.87±0.33	0.85±0.05	18.30±1.16	14.40±1.23

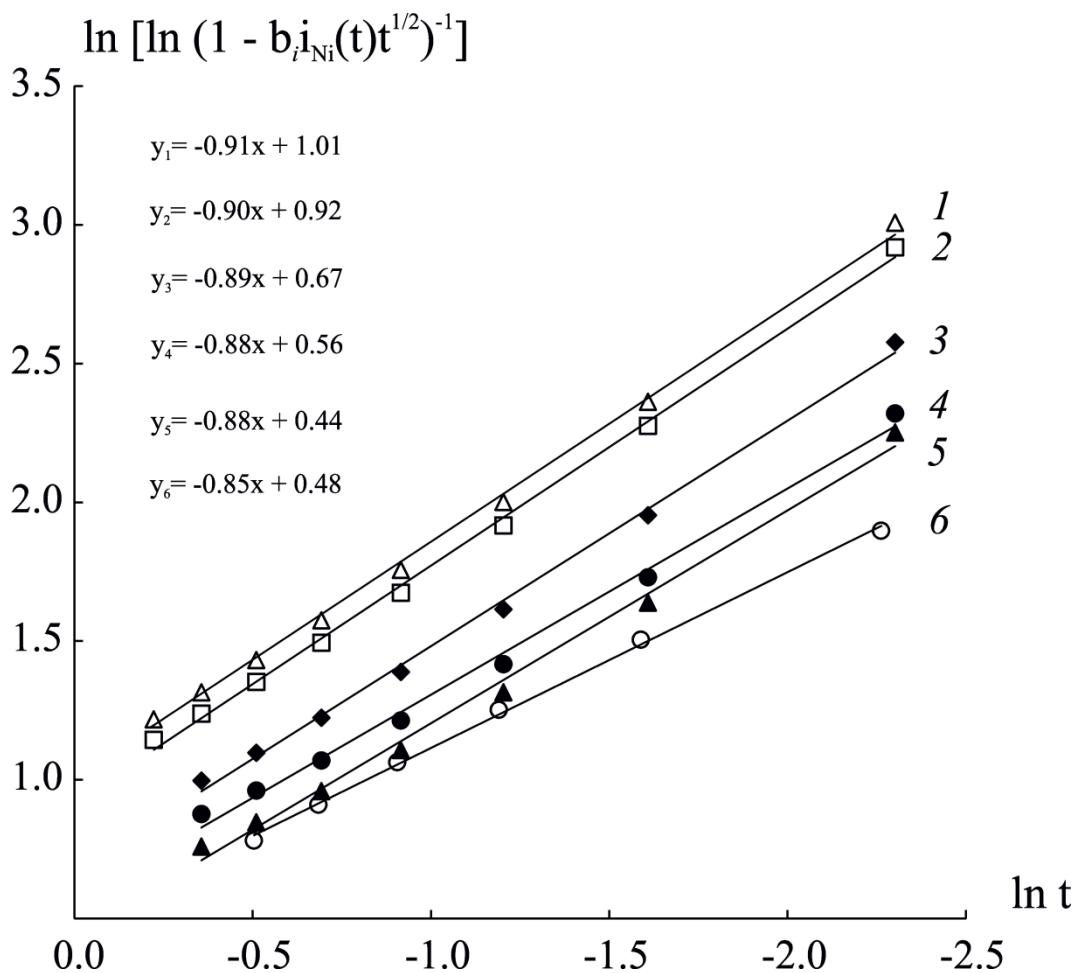


Рис. 5.8. Зависимость $\ln \left[\ln \left(1 - b_i i_{Ni}(t) t^{1/2} \right)^{-1} \right] - \ln t$, где $b_i = \pi^{1/2} / zFD^{1/2}c$,

начальных участков парциальных кривых осаждения никеля при $E = -0.99$ В в растворах с различными органическими кислотами: 1 – H_2Succ ; 2 – $HGly$; 3 – $HAla$; 4 – HAc ; 5 – $HSer$; 6 – H_2Asp .

Следующей характеристикой процесса является плотность числа активных центров (N_0), которую получали из параметра P_2 . Рассчитанные величины N_0 растут с увеличением катодного потенциала (рис. 5.9). Самые высокие значения плотности числа активных центров (N_0) наблюдаются для растворов с аминокислотами, самые низкие – для электролитов с карбоновыми кислотами. Возможно, аминокислоты, адсорбируясь на поверхности электрода, выполняют роль дополнительных активных центров.

Важной характеристикой процесса является скорость зародышеобразования (A), которую получали из параметра P_3 . Величина A для электролитов, содержащих серин, аспарагиновую, уксусную и янтарную кислоты, на 3-4 порядка ниже, чем из раствора с глицином и аланином (таблица 5.1) [132, 133]. Это может быть связано, во-первых, с меньшим количеством электроположительных частиц, участвующих в разряде или вносящих основной вклад в процесс электроосаждения. Во-вторых, с различием в адсорбционных свойствах самих органических кислот. Известно, что аминокислоты могут адсорбироваться на поверхности металлических электродов моно-, би- или тридентатно в зависимости от структуры, предварительной подготовки подложки и температуры среды. Однако природа бокового радикала может значительно влиять на поведение аминокислот на поверхности электрода в результате образования сети дополнительных водородных связей между самими органическими кислотами и поверхностью металла. Так глицин, аланин и серин, имеющие в качестве боковых радикалов – H, – CH_3 и – CH_2OH , способны формировать гомо- и гетерохиральные области, «гексамеры» и октамерные кластеры соответственно [9-14]. Адсорбционное поведение аспарагиновой кислоты описать наиболее сложно, поскольку она обладает амино- и двумя карбоксильными группами и может проявлять свойства, характерные как для аминокислот, так и для дикарбоновых кислот. Кроме того, аспарагинатный электролит характеризуется самой высокой эффективной константой устойчивости.

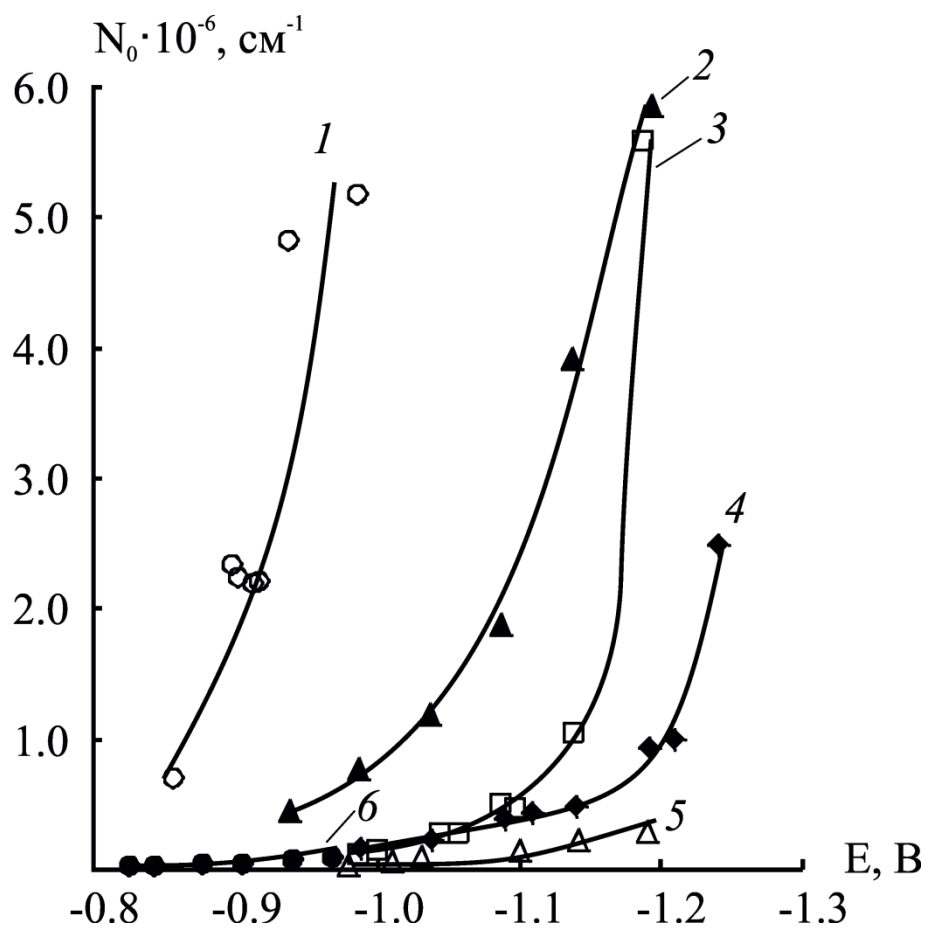


Рис. 5.9. Зависимость плотности числа активных центров (N_0) от потенциала в растворах с различными органическими кислотами: 1 – H_2Asp ; 2 – HSer ; 3 – HGly ; 4 – HAla ; 5 – H_2Succ ; 6 – HAc .

Используя полученные значения A , рассчитаны работа образования критического зародыша (ΔG^*) и его размер (n^*) при различных перенапряжениях. Для этого построили графики в координатах $\ln(A \exp(\alpha z F \eta / RT))$ от η^{-2} (рис. 5.10). Определив наклон полученных зависимостей, воспользовались уравнениями, приведенными в [86, 89]:

$$\Delta G^* = -\frac{RT}{\eta^2} \cdot \frac{d \ln(A \exp(\alpha z F \eta / RT))}{d \eta^{-2}}, \quad (5.8)$$

$$n^* = \frac{2 \Delta G^*}{z F \eta}, \quad (5.9)$$

где αz – коэффициент переноса заряда ионов никеля, полученный по уравнению (4.6) (таблица 4.5). На рис. 5.11 представлена зависимость ΔG^* от η^{-2} . Довольно близки величины работы образования зародышей из растворов с аспарагиновой, уксусной и янтарной кислотами. Значения ΔG^* , в этих растворах ниже, по сравнению с электролитами, содержащими глицин, аланин и серин.

Число атомов в критическом зародыше (n^*), рассчитанное по уравнению (5.9), не превышает 1 (рис. 5.12). Оценить величину n^* можно также из наклона зависимости $\ln A - \eta$ (рис. 5.13), используя уравнение (5.10).

$$n^* = \left(\frac{kT}{ze^0} \right) \left(\frac{d \ln A}{d \eta} \right) - \alpha_{Ni} \quad (5.10)$$

Значения, полученные по уравнению (5.10) очень малы и приближаются к нулю. Для растворов с HGly , HAla , HSer , H_2Asp , HAc , H_2Succ величины n^* равны 0.07, 0.03, 0.02, 0.07, 0.04, 0.06 соответственно. Однако число атомов в критическом зародыше, согласно атомистической модели, может быть сколь угодно малым и даже равным нулю. В этом случае роль критического зародыша выполняет активный центр подложки, и при этом каждый атом никеля, адсорбированный на нём, является стабильным «кластером», который может необратимо расти при заданном электродном потенциале [86, 92, 134].

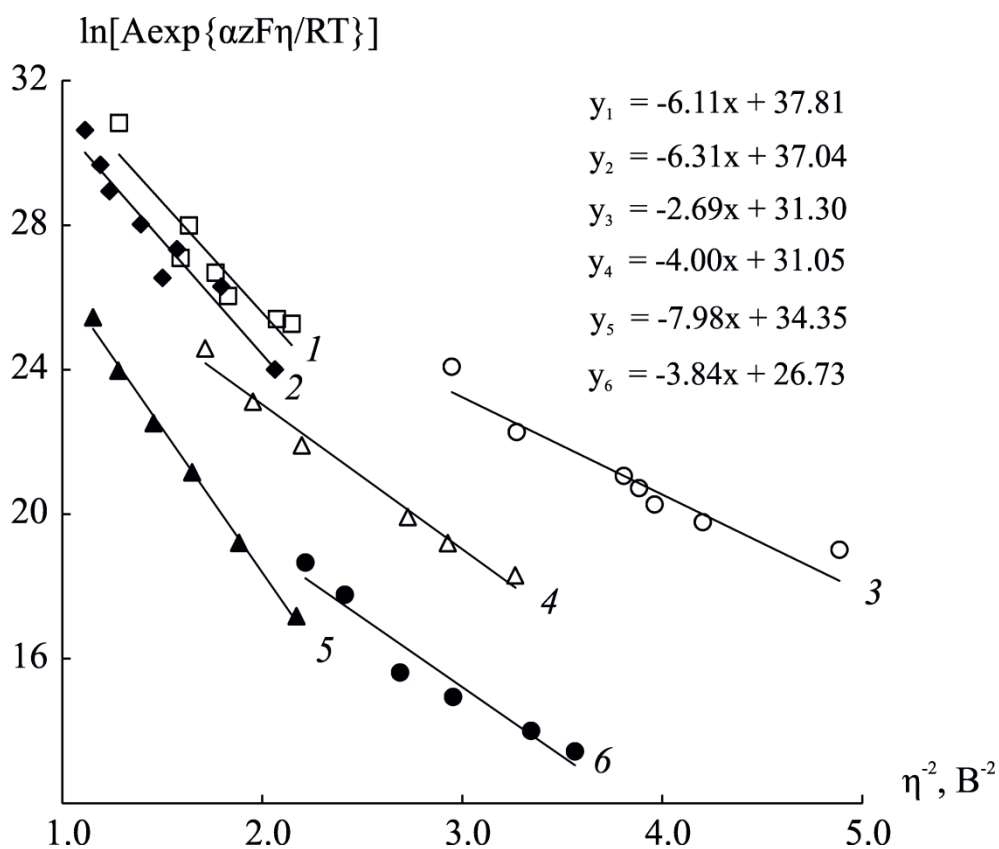


Рис. 5.10. Зависимость $\ln (A_{\text{exp}}[\alpha z F \eta / R T])$ от η^{-2} для скорости зародышеобразования, полученной анализом транзиентов тока по уравнению (5.3) в растворах с различными органическими кислотами: 1 – HGLy; 2 – HAla; 3 – H₂Asp; 4 – H₂Succ; 5 – HSer; 6 – HAc.

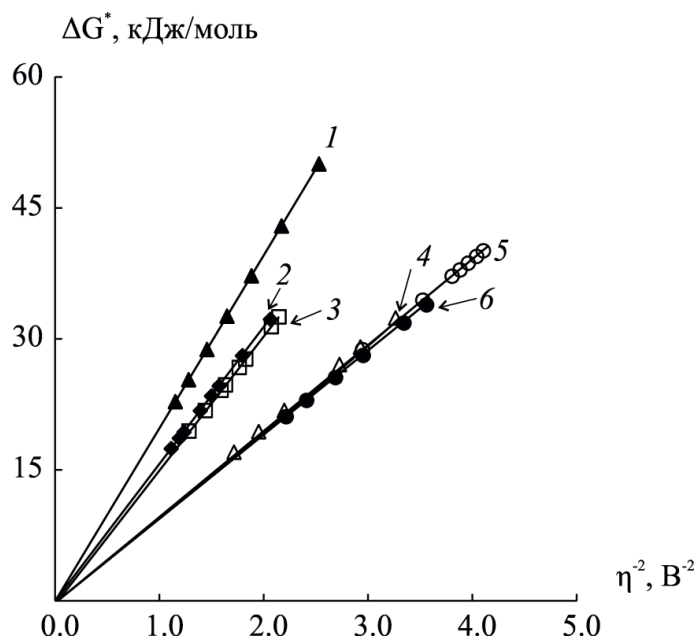


Рис. 5.11. Зависимость работы образования критического зародыша никеля (ΔG^*) от перенапряжения (η) в растворах с различными органическими кислотами: 1 – HSer; 2 – HAla; 3 – HGly; 4 – H₂Succ; 5 – H₂Asp; 6 – HAc.

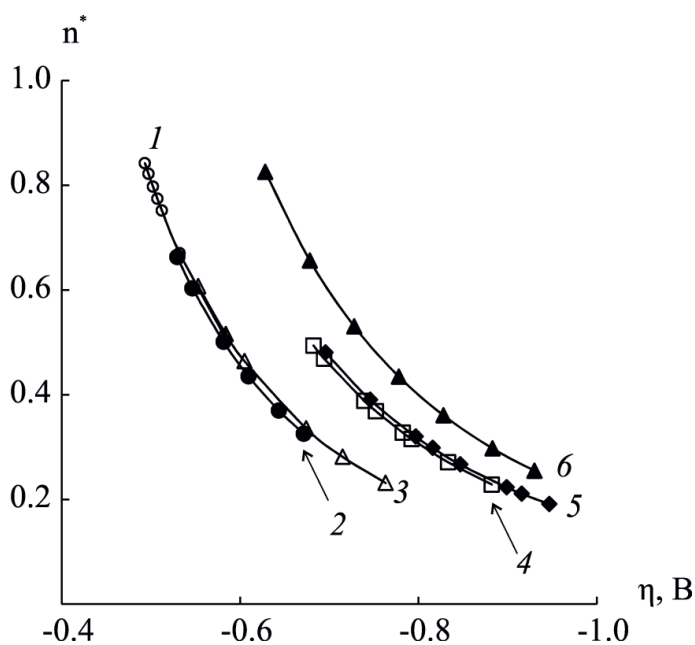


Рис. 5.12. Зависимость числа атомов в критическом зародыше никеля (n^*) от перенапряжения (η): 1 – H₂Asp; 2 – HAc; 3 – H₂Succ; 4 – HGly; 5 – HAla; 6 – HSer.

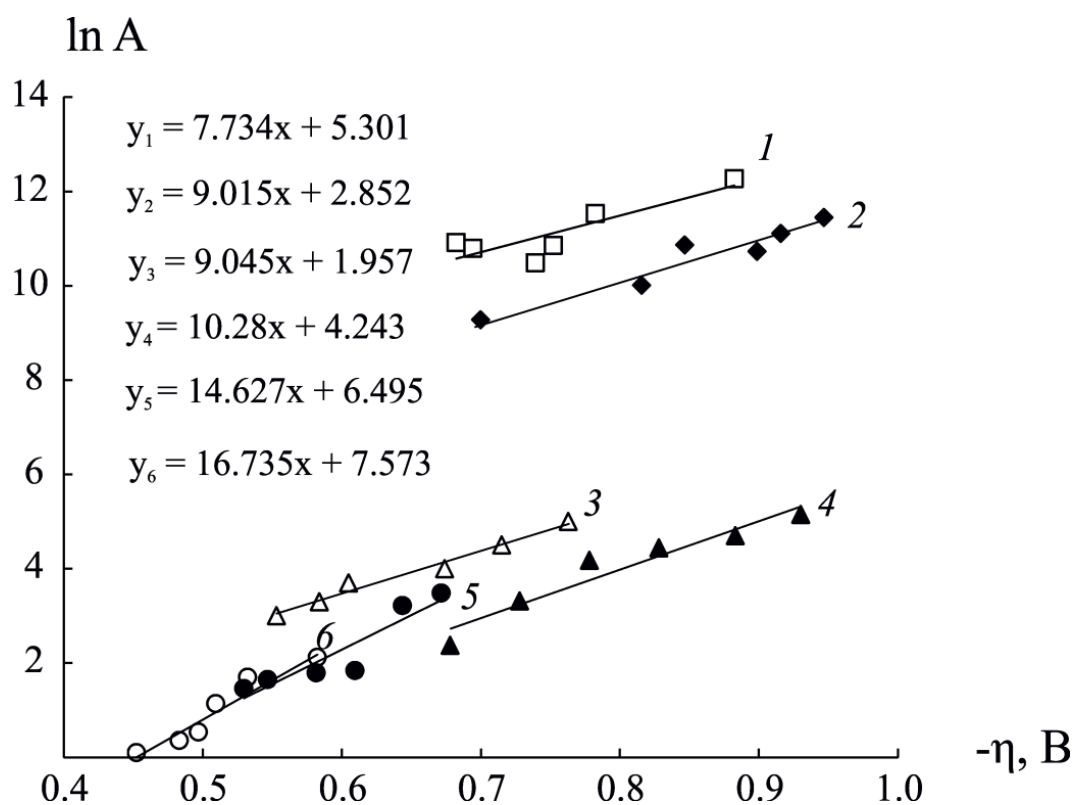


Рис. 5.13. Зависимость $\ln A$ от $-\eta$ для скорости зародышеобразования, полученной анализом транзиентов тока по уравнению (5.3) в растворах с различными органическими кислотами: 1 – HGly; 2 – HAla; 3 – H₂Succ; 4 – HSer; 5 – HAc; 6 – H₂Asp.

Таким образом, начальные стадии электроосаждения никеля на поликристаллическом медном электроде из всех исследуемых электролитов происходят по механизму мгновенного зародышеобразования, а рост стабильных никелевых кластеров – в условиях лимитирующей диффузии. Природа органической кислоты влияет на скорость зародышеобразования. Используя представления модели Паломара-Пардаве, Шарифкера и др., построены парциальные кривые осаждения металла и выделения водорода. На основании парциальных кривых электроосаждения никеля рассчитаны основные кинетические характеристики процесса зародышеобразования, такие как коэффициент диффузии ионов никеля в растворе, плотность числа активных центров, скорость зародышеобразования, энергия Гиббса образования критического зародыша и его размер.

ГЛАВА 6 Вклад реакции выделения водорода в процесс осаждения никеля. Структурные и морфологические характеристики осадков

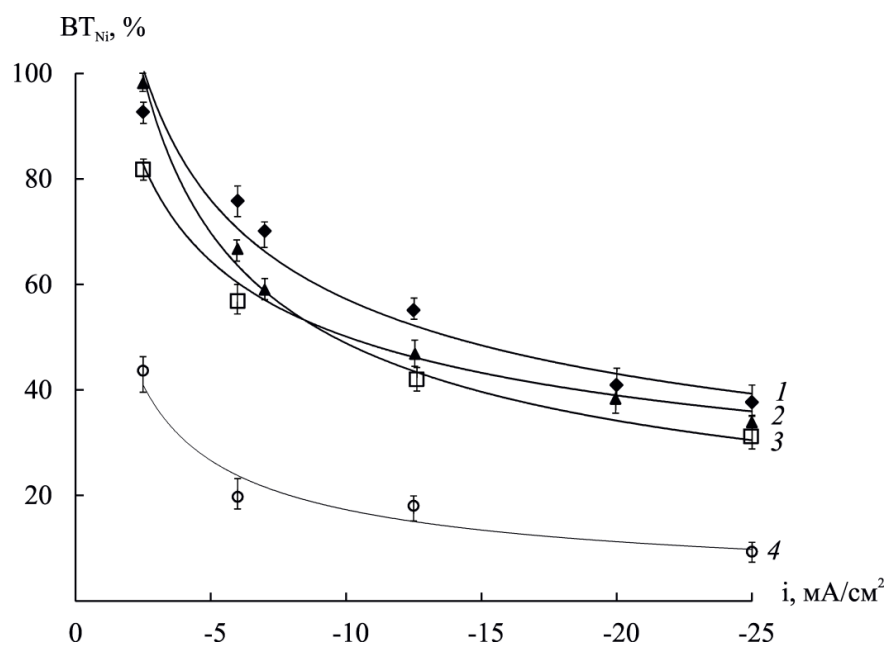
6.1 Токовая эффективность процесса осаждения никеля

Процесс электроосаждения никеля протекает с параллельной побочной реакцией выделения водорода (РВВ), что требует определения выходов по току целевой реакции. Оценка токовой эффективности проводилась в гальваностатическом и потенциостатическом режимах в электролитах состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M H}_2\text{L}$.

Выход никеля по току ($ВТ_{\text{Ni}}$), рассчитанный по данным гальваностатических измерений, снижается с ростом плотности катодного тока (рис. 6.1). Однако характер зависимостей $ВТ_{\text{Ni}} - i$ отличается для различных типов органических кислот. Так, в случае аминокарбоновых кислот наблюдается постепенное его снижение примерно вдвое при увеличении тока в 10 раз. Для растворов с карбоновыми кислотами при небольших плотностях катодного тока значения $ВТ_{\text{Ni}}$ достаточно высокие, а затем резко снижаются (до 10 % и ниже).

Одной из причин таких зависимостей может быть сдвиг потенциала в отрицательную сторону с увеличением катодного тока. В гальваностатическом режиме через 5 мин потенциал принимал значение, практически не меняющееся за время эксперимента. Значения потенциалов осаждения $E_{\text{ос}}$, установившиеся при различных величинах i , приведены в табл. 6.1. По мере увеличения плотности тока наблюдается смещение потенциала осаждения в отрицательном направлении.

a)



б)

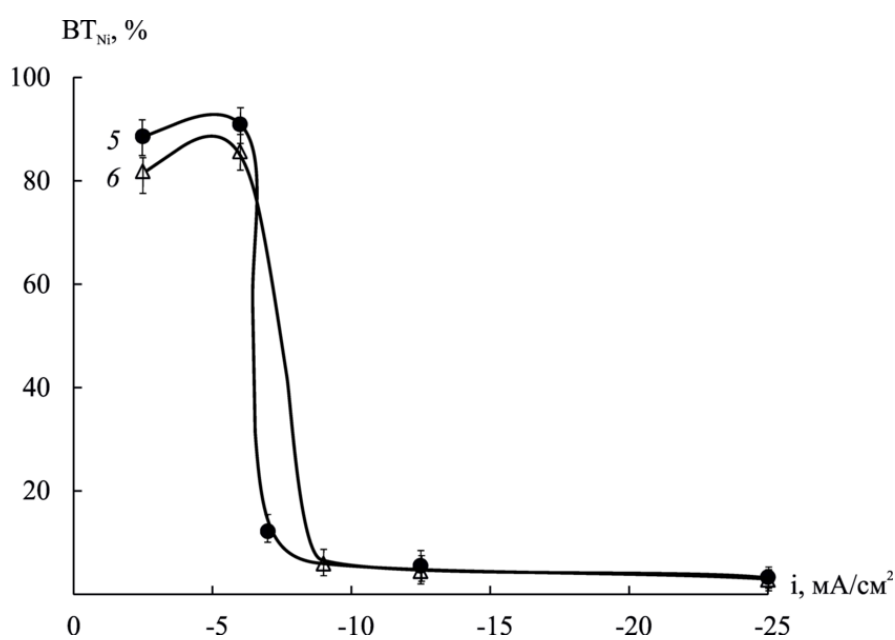


Рис. 6.1. Зависимости выходов никеля по току от плотности катодного тока в гальваностатическом режиме осаждения для электролитов никелирования, содержащих а) аминокислоты: 1 – HAla (\blacklozenge); 2 – HSer (\blacktriangle); 3 – HGly (\square); 4 – H₂Asp (\circ); б) карбоновые кислоты: 5 – HAc (Δ); 6 – H₂Succ (\bullet), ($C(H_xL) = 0.20 \text{ M}$).

Таблица 6.1

Значения потенциалов осаждения никеля из электролитов состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M H}_x\text{L}$ при различных плотностях тока (время осаждения 20 мин)

-i, mA/cm ²	E _{ос} , В					
	HGly	HAla	HSer	H ₂ Asp	HAc	H ₂ Succ
2.5	-0.76	-0.91	-0.94	-0.75	-0.73	-0.75
6.0	-1.45	-1.22	-1.18	-1.20	-1.03	-1.01
12.5	-2.18	-1.52	-1.47	-1.40	-1.50	-1.50
25.0	-2.20	-2.14	-2.05	-1.70	-1.79	-1.80

Чтобы оценить роль потенциала в снижении выхода по току, были определены выходы по току реакций в потенциостатическом режиме. На рис.6.2 представлены зависимости выходов по току в зависимости от потенциала, полученные, как в потенцио-, так и гальваностатическом режимах. В качестве потенциалов для гальваностатических измерений выбраны потенциалы осаждения E_{ос}, установившиеся при различных величинах i.

Как видно, для аминокарбоновых кислот наблюдается линейная зависимость выхода по току от потенциала осаждения с коэффициентом корреляции не ниже 0.90. Ряд по величине VT_{Ni} в зависимости от природы аминокарбоновой кислоты в целом коррелирует с эффективными константами устойчивости комплексов никеля.

Для карбоновых кислот не выявляется однозначной корреляции VT_{Ni} с ростом катодного потенциала. На кривых можно выделить два участка (рис. 6.2 б). В интервале потенциалов $-0.7 \text{ В} \div -1.0 \text{ В}$ наблюдаются высокие значения выходов никеля по току ($80\% \div 96\%$). По токовой эффективности уксуснокислые и сукцинатные растворы в данном интервале потенциалов проявляют себя лучше, чем электролиты с аминокарбоновыми кислотами.

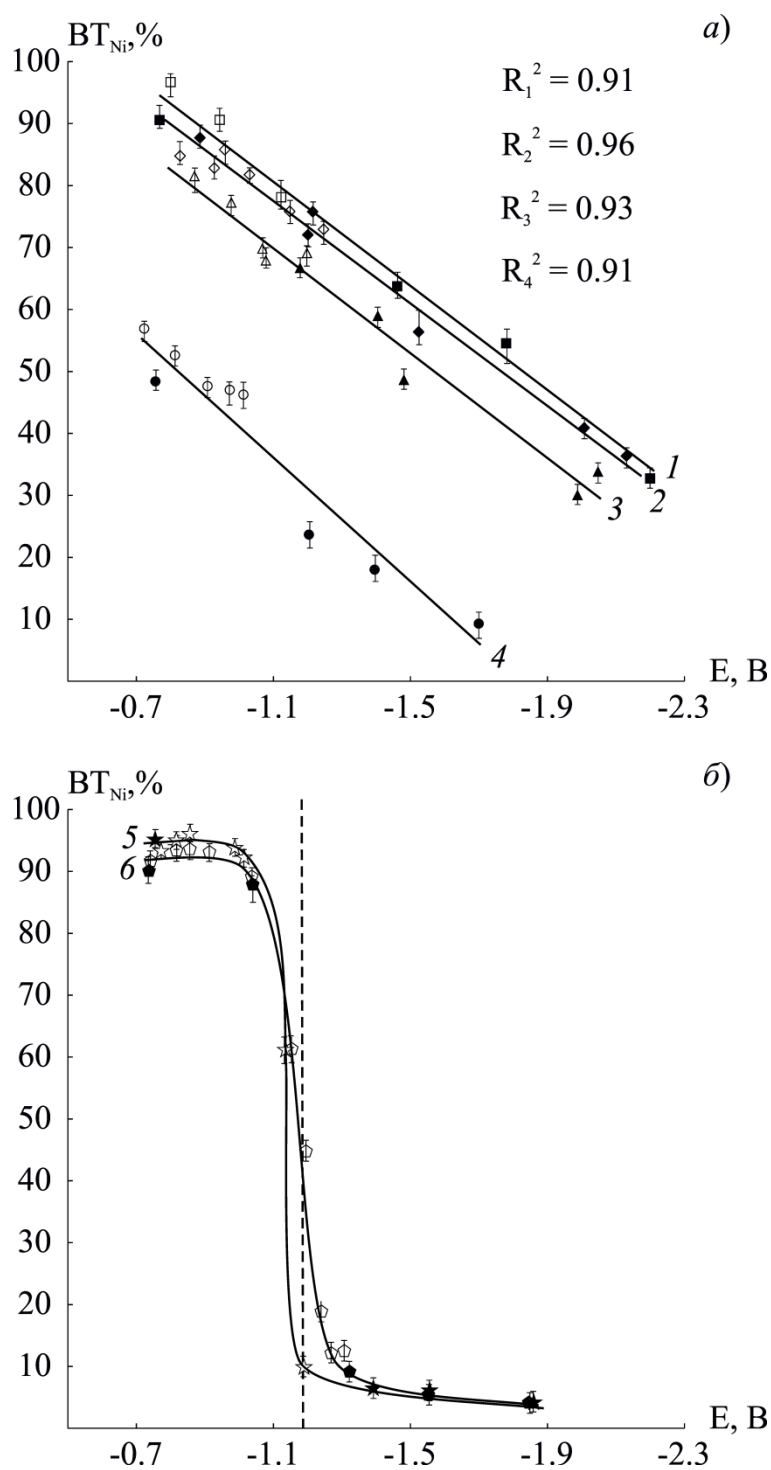


Рис. 6.2. Зависимости выходов никеля по току от потенциала, полученные в потенциостатических условиях (не закрашенные маркеры) и в гальваностатическом режиме (закрашенные маркеры), в растворах никелирования с аминокислотами (а) и карбоновыми (б) кислотами: 1 – H₂Gly (□, ■); 2 – H₂Ala (◇, ◆); 3 – H₂Ser (Δ, ▲); 4 – H₂Asp (○, ●); 5 – H₂Succ (☆, ★); 6 – HAc (◊, ◐), (C(H_xL) = 0.20 M).

На величины VT_{Ni} может влиять прочность присутствующих комплексов: чем прочнее комплексные частицы, тем ниже значения выходов никеля по току. Такая закономерность наблюдается для всех исследуемых систем за исключением растворов с янтарной кислотой, в которых VT_{Ni} не ниже 80 %, несмотря на высокие значения эффективной константы устойчивости образующихся комплексов никеля. Второй участок лежит в области потенциалов отрицательнее -1.10 В. Значения VT_{Ni} для карбоновых кислот невелики и изменяются от 20 % до 2 %.

Влияние на значения VT_{Ni} и характер его изменения от потенциала может оказать ионный состав электролита, буферная емкость, величины рН гидратообразования, а также кинетика реакции выделения водорода, которая может быть различной в исследуемых электролитах.

Таблица 6.2

Значения буферной емкости (β) для электролитов никелирования с различными органическими кислотами при $C(H_xL) = 0.20$ М

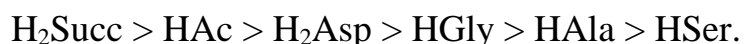
Органическая кислота	НАс	НAla	НGly	НSer	H ₂ Succ	H ₂ Asp
lg $K_{эфф}$	1.32	4.58	6.75	6.94	7.13	11.19
VT_{Ni} , % (при E = -0.90 В)	92.3±1.2	91.3±2.3	85.8±3.1	77.4±2.1	83.5±3.5	53.7±1.7
VT_{Ni} , % (при E = -1.20 В)	5.8±1.3	72.9±2.1	70.3±1.8	69.1±1.1	5.5±2.3	19.7±1.9
β , моль/м ³	44.28	60.46	57.77	58.44	81.11	44.36
$pH_{гидр}^{max}$	8.37	12.13	13.58	13.03	9.99	13.10

Поскольку исследования проводились при изомольной концентрации кислот, при которой электролиты характеризуются близкими значениями буферной емкости (табл. 6.2), то ещё одной из причин различий выходов никеля по току в растворах с разными органическими кислотами могут служить величины рН гидратообразования в этих растворах. Важно

учитывать, что в ходе электролиза происходит изменение соотношения концентраций ионов никеля и органической кислоты, а также подщелачивание прикатодного пространства, в результате чего рН прикатодного слоя может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. Они, по-видимому, блокируют поверхность электрода и препятствуют дальнейшему росту осадка [113]. А это в свою очередь может приводить к снижению выхода никеля по току и, следовательно, скорости целевой реакции. Как показано в Главе 3, $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$ в электролитах с аминокислотами значительно выше, чем в ацетатных и сукцинатных растворах и определяется прочностью существующих комплексов. Особенно ярко влияние величины $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$ проявляется в аспарагинатных электролитах, в которых даже при 20%-ном VT_{Ni} на поверхности электрода не наблюдается выпадения труднорастворимых осадков никеля, в отличие от электролитов с уксусной и янтарной кислотами.

6.2 Скорость реакции выделения водорода из водных растворов органических кислот

Для анализа кинетики РВВ на Ni-электроде получены вольтамперные катодные кривые из водных растворов, содержащих только исследуемые кислоты. Поляризационные кривые при изомольной концентрации приведены на рис. 6.3. Скорость реакции выделения водорода относительно друг друга увеличивается в ряду:



Наибольшая скорость выделения водорода наблюдается в сукцинатных и уксуснокислых растворах. На вольтамперных кривых, полученных из этих растворов, имеется четкий катодный максимум.

Для изучения природы наблюдаемого пика вольтамперных кривых исследовали зависимость катодного тока от концентрации органической кислоты. Величины плотности тока максимума (i_p) линейно растут с увеличением концентрации органических кислот. Наклон кривых в билогарифмических координатах $\lg i_p$ от $\lg C(H_xL)$ в уксуснокислых и сукцинатных электролитах близок к единице (рис. 6.4). Это свидетельствует об участии недиссоциированных молекул карбоновых кислот в РВВ и согласуется с литературными данными [135]. Вероятность выделения водорода из молекул растворенных веществ тем выше, чем слабее связь между атомом водорода и остатком водородосодержащей молекулы по сравнению со связью водород – кислород в молекуле воды. Согласно распределительным диаграммам (рис. 3.6), реакция выделения водорода в растворах с уксусной и янтарной кислотами при рН 5.5 может осуществляться главным образом из HAc и $HSucc^-$.

На вольтамперограммах, полученных из растворов с аминокислотами, катодного пика не наблюдается (рис. 6.3). Поэтому анализировали значения плотности катодного тока (i_E) при постоянном потенциале ($E = -1.00$ В). Наклон кривых $\lg i_E - \lg C(H_xL)$ для растворов с глицином, аланином и серином близок к нулю (рис. 6.5). Следовательно, молекулы аминокислот не участвуют в электрохимическом процессе, и РВВ реализуется в этих растворах в основном из молекул воды или свободных ионов водорода. Для аспарагинатного раствора на зависимости можно выделить два участка. При изменении концентраций H_2Asp от 0.02 М до 0.10 М порядок реакции по компоненту близок к единице, что свидетельствует о преимущественном выделении водорода из однопротонированного аниона ($HAsp^-$) аминокислоты, поскольку именно эта форма доминирует при рН раствора 5.5. В интервале концентраций 0.10 М – 0.60 М порядок реакции близок к нулю.

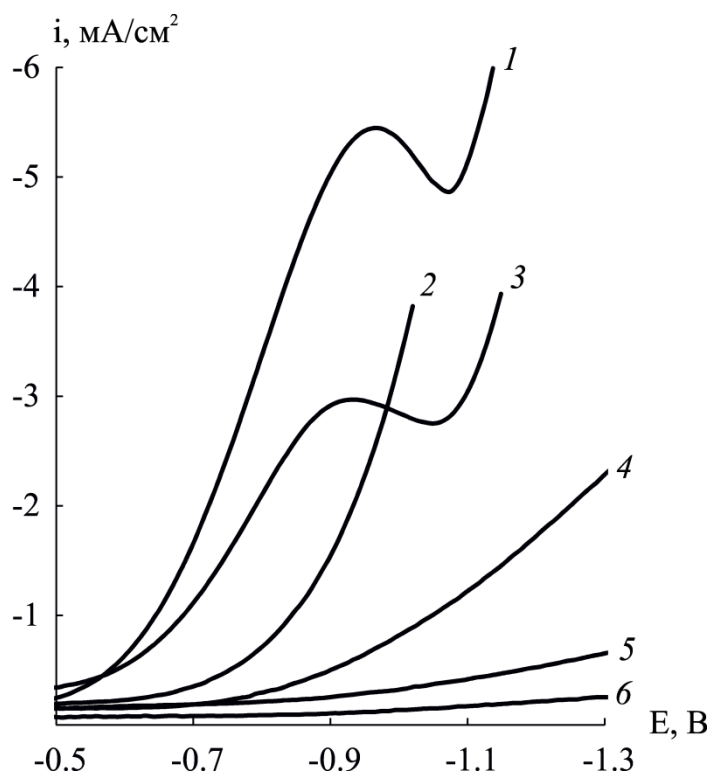


Рис. 6.3. Вольтамперограммы, полученные в растворах 0.20 М H_xL на никеле при $v = 0.05$ В/с, где L^{z-} : 1 – $Succ^{2-}$; 2 – Asp^{2-} ; 3 – Ac^- ; 4 – Gly^- ; 5 – Ala^- ; 6 – Ser^- .

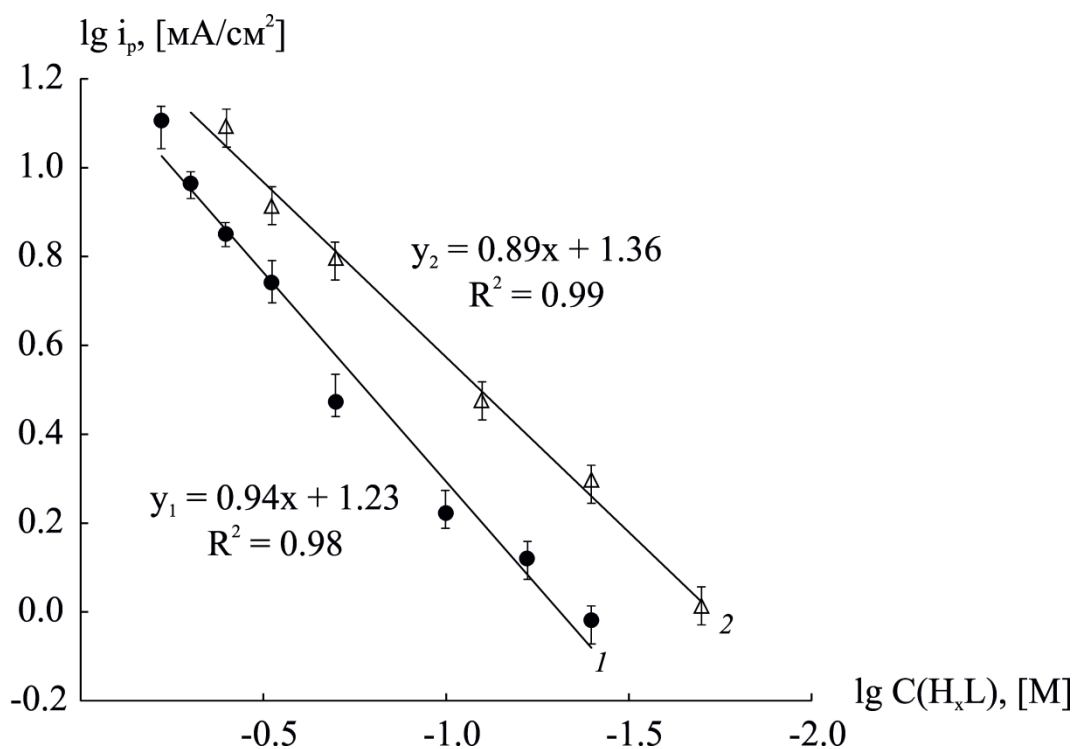


Рис. 6.4. Зависимость $\lg i_p$ от $\lg C(H_xL)$ в растворах с карбоновыми кислотами: 1 – HAc ; 2 – H_2Succ ($v = 0.05$ В/с).

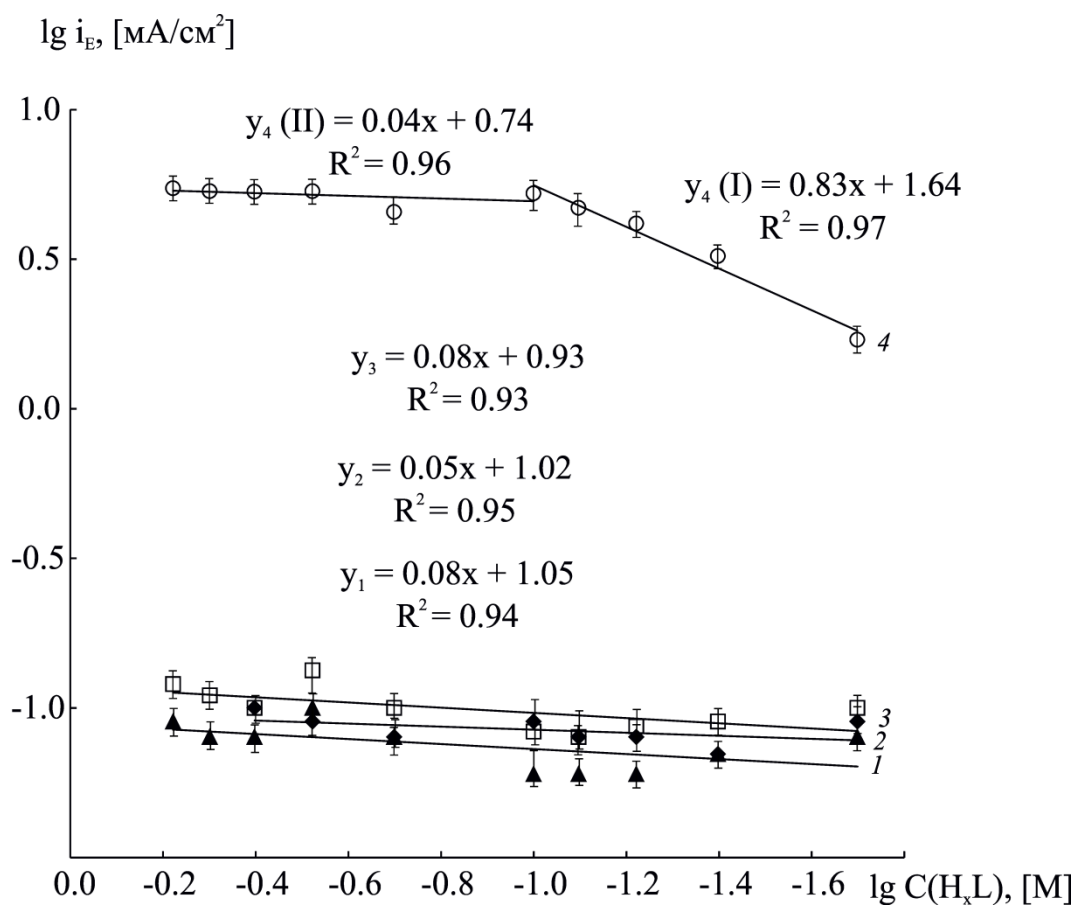


Рис. 6.5. Зависимость $\lg i_E$ от $\lg C(\text{H}_x\text{L})$ в растворах с аминокислотами: 1 – HSer; 2 – HAla; 3 – HGly; 4 – H₂Asp ($E = -1.00$ В; $v = 0.05$ В/с).

Одной из причин такого поведения аспарагинатного электролита может служить сложная система внутримолекулярных водородных связей между группами $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, которую необходимо разрушить для осуществления реакции [8].

6.3 Состав, структура и морфология никелевых осадков

Состав электролитов с различными органическими кислотами влияет не только на процесс осаждения, но и на морфологию, структуру и состав образующихся осадков.

По данным растрового микроанализа найдены составы никелевых покрытий, полученных в гальваностатическом режиме из электролитов с различными органическими кислотами (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Элементный состав осадков, полученных из электролитов с различными органическими кислотами, $C(\text{H}_x\text{L}) = 0.20 \text{ M}$

Органическая кислота	Состав осадка, масс. %		
	Ni	C	O
HAla	90.9±0.6	6.6±0.5	2.5±0.3
HGly	94.7±0.5	1.3±0.5	4.0±0.2
HSer	93.4±0.5	3.2±0.5	3.4±0.3
H ₂ Asp	92.3±0.6	4.2±0.5	3.5±0.3
H ₂ Succ	95.7±0.5	3.8±0.5	0.5±0.2
HAc	93.1±0.6	5.8±0.5	1.1±0.2

Из таблицы видно, что все осадки представляют собой никель с включениями кислорода и углерода. Их источником могут служить сами органические кислоты, поскольку по данным [136], молекулы глицина

включаются в покрытия при осаждении. Другим источником данных элементов может быть растворенный в электролите углекислый газ, образующий угольную кислоту, восстановление которой приводит к образованию на катоде элементарного углерода [137].

На рис. 6.6 приведены фрагменты дифрактограмм Ni-покрытий в области углов $2\theta = 35-80^\circ$. Рентгенограммы всех исследованных образцов характеризуются наличием дифракционных линий от плоскостей никеля (111), (200) и (220). Для количественного описания структуры и кристаллографической ориентации осадков по уравнению (2.2) вычисляли относительный текстурный коэффициент ($RTC_{(hkl)}$), значения которого для различных покрытий представлены в таблице 6.4. Природа лиганда оказывает влияние на преимущественную текстуру осадка: в растворах с аминокислотами основная часть зерен никеля ориентирована в плоскости (111), тогда как в электролитах с карбоновыми кислотами – в плоскости (200) и (220). Это может быть связано с особенностями адсорбционного поведения исследуемых органических кислот.

Размеры зерен кристаллитов рассчитаны по уравнению Шерера (2.3); полученные значения приведены в табл. 6.4, из анализа которых следует, что наиболее мелкие кристаллиты никеля образуются в электролитах с аминокислотами, гораздо более крупные – в растворах с НАс и H_2Succ .

Морфология покрытий так же различна (рис. 6.7, рис. 6.8). Из рис. 6.7 видно, что покрытия, полученные из электролитов с аминокислотами как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режимах, характеризуются наличием трещин. Покрытия могут растрескиваться, в частности, в результате возникновения внутренних напряжений растяжения, вызванных присутствием в электролите органических кислот. Адсорбционные свойства последних, а также продуктов их возможного электрохимического восстановления способны оказывать большое влияние на величину внутренних напряжений [123].

Таблица 6.4

Характеристики осадков, полученных в потенциостатических условиях при $E = -1.00$ В, из электролитов с различными органическими кислотами

Электролит	$d_{(111)}$, нм	$d_{(200)}$, нм	$d_{(220)}$, нм	$RTC_{(111)}$, %	$RTC_{(200)}$, %	$RTC_{(220)}$, %
HAla	10.61	7.37	7.29	70.32	17.61	12.07
HGly	9.65	6.51	6.46	74.14	21.19	4.67
HSer	7.10	6.02	5.79	74.65	15.21	10.14
H ₂ Asp	13.45	8.94	8.04	74.16	13.42	12.42
HAc	34.92	40.38	37.24	15.29	65.27	19.44
H ₂ Succ	30.90	28.34	23.08	18.90	37.67	43.43

У покрытий, осажденных из уксуснокислых и сукцинатных электролитов, трещин не наблюдается. Однако на поверхности гальваностатических осадков можно увидеть следы питтингообразования в результате протекания реакции выделения водорода (рис. 6.8). Кроме того, осаждение из растворов с карбоновыми и дикарбоновыми кислотами ограничено определённой величиной потенциала, при которой происходит выпадение на поверхности электрода труднорастворимых осадков никеля в результате низкого значения рН гидратообразования в этих растворах по сравнению с электролитами, содержащими аминокислоты (рис. 6.8 в).

Морфология поверхности дополнительно исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в зависимости от потенциала осаждения. Полученные с помощью АСМ 3-D изображения позволяют рассмотреть поверхность при большем увеличении (рис. 6.9). При сопоставлении изображений никелевых покрытий, полученных из глицинатного электролита (рис. 6.7 а), а') и рис. 6.9), видно, что частицы, наблюдаемые на СЭМ изображениях, представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких частиц.

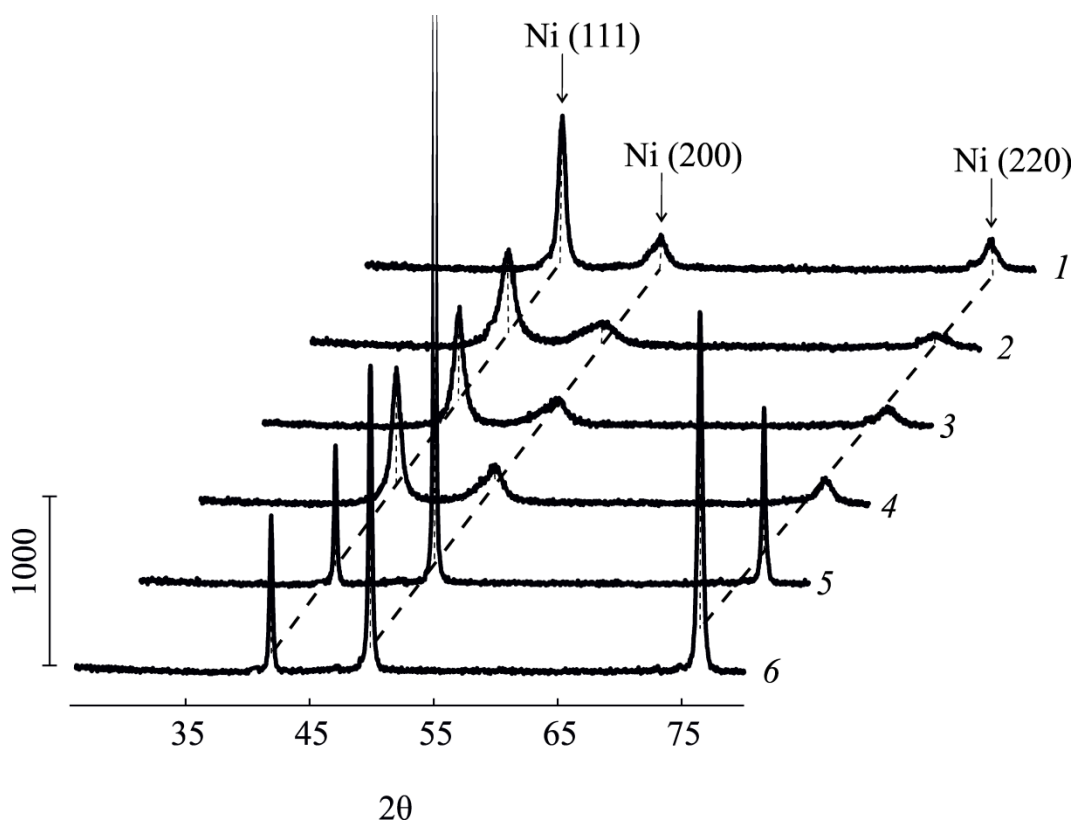


Рис. 6.6. Фрагменты дифрактограмм Ni - покрытий, осажденных из электролитов с различными органическими кислотами при $E = -1.00$ В: 1 – HAla; 2 – HGly; 3 – HSer; 4 – H₂Asp; 5 – HAc; 6 – H₂Succ.

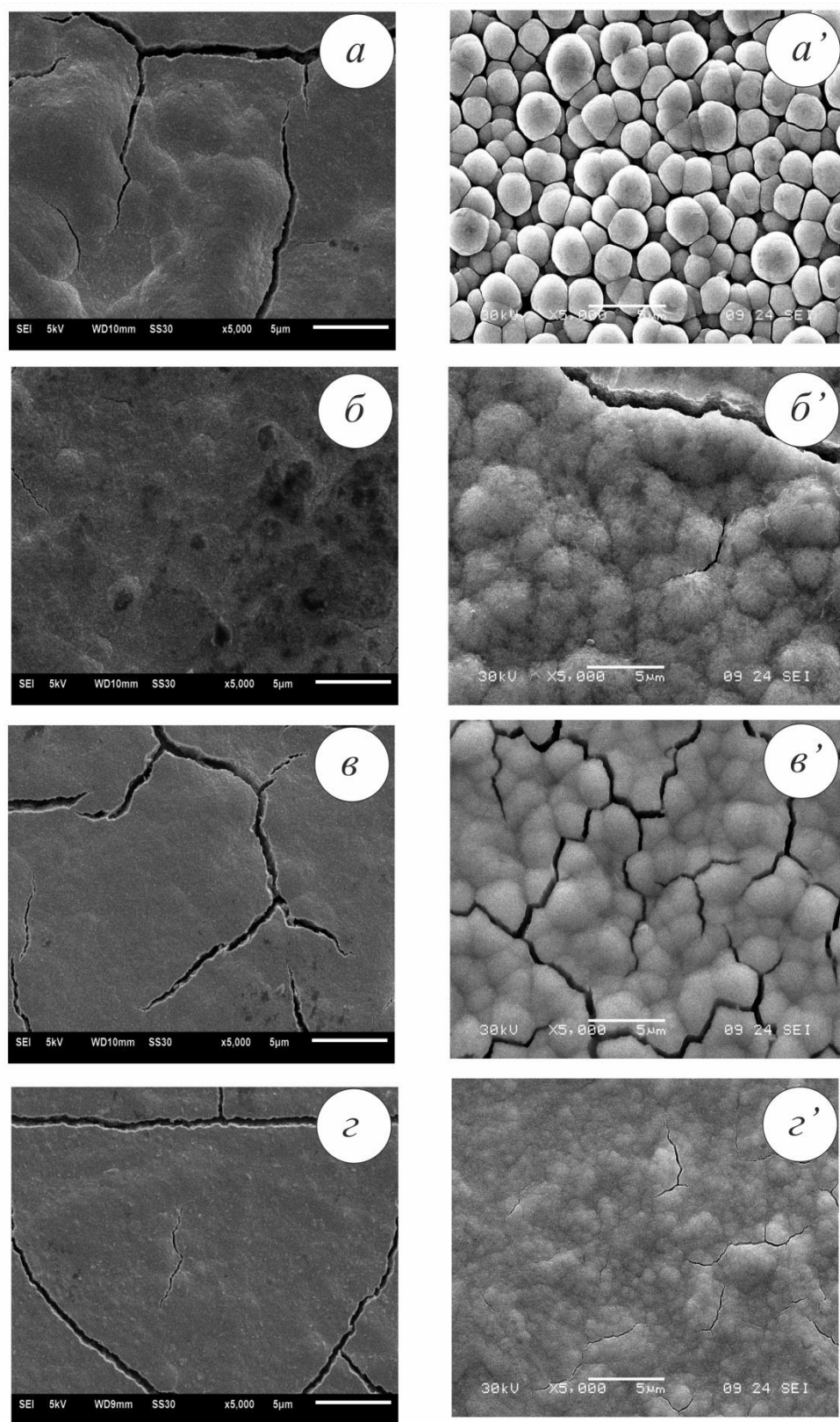


Рис. 6.7. Электронные микрофотографии Ni-покрытий, осажденных из электролитов с аминокислотами потенциостатически при $E = -1.00$ В (*a*, *б*, *в*, *г*) и гальваностатически (*a'*, *б'*, *в'*, *г'*) при $i = -12.5$ мА/см² ($\times 5000$): *a*), *a'*) Hgly; *б*), *б'*) HAla ; *в*), *в'*) HSer; *г*), *г'*) – H₂Asp.

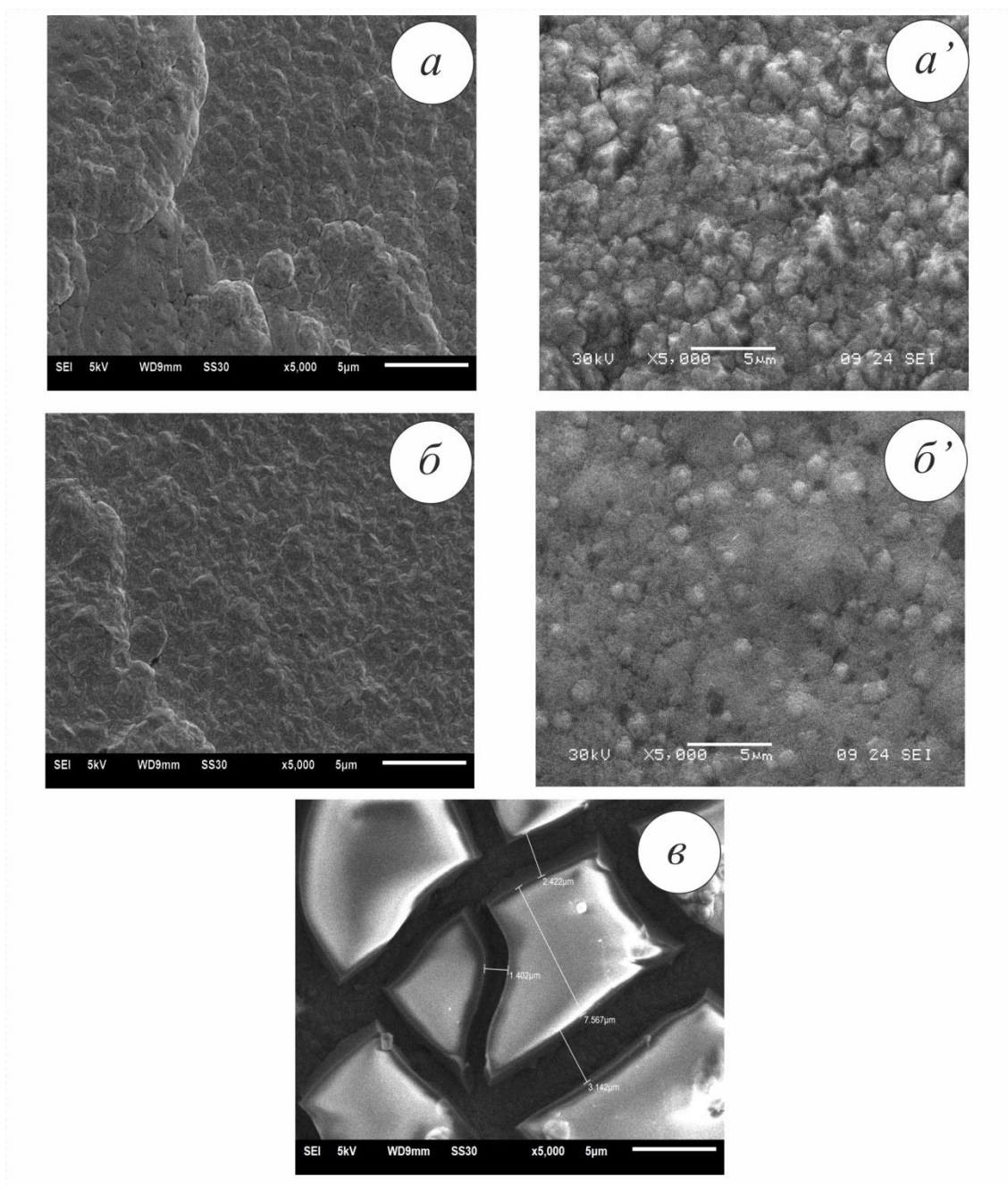


Рис. 6.8. Электронные микрофотографии Ni-покрытий, осажденных из электролитов с карбоновыми кислотами потенциостатически при $E = -1.00$ В (a , b), при $E = -1.10$ В (b) и гальваностатически (a' , b') при $i = -12.5$ мА/см² ($\times 5000$): a , a') HAc; b , b' , b) H₂Succ.

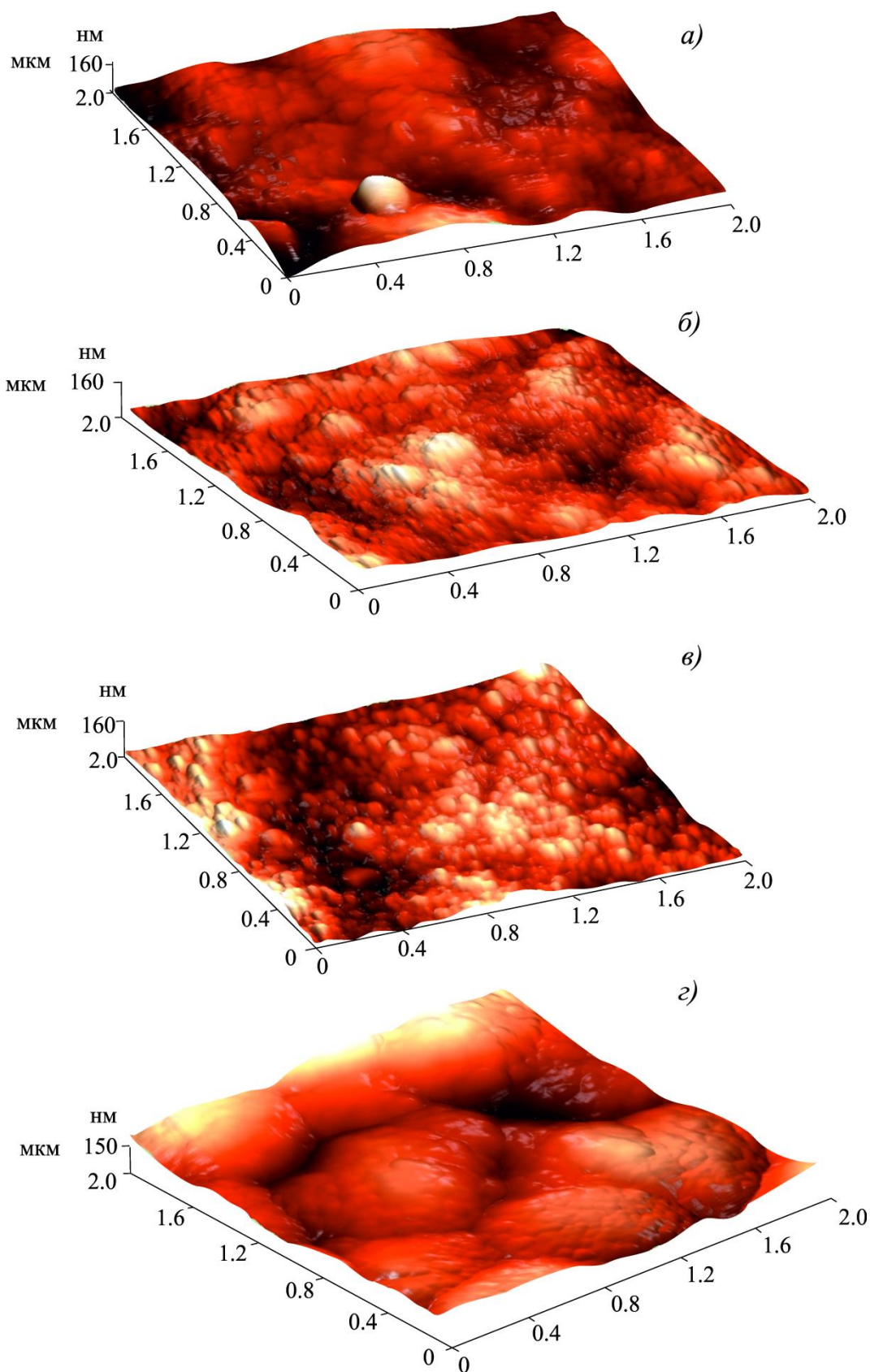


Рис. 6.9. 3-D изображения поверхности покрытий никеля, полученных в потенциостатическом режиме при $E, В$: а) -0.70 ; б) -0.80 ; в) -0.94 ; г) -1.12 . Участок сканируемой поверхности 2×2 мкм².

Морфология и топография поверхности определяют её шероховатость, а метод АСМ позволяет количественно оценить основные статистические параметры шероховатости [138]: S_a , нм – среднюю арифметическую, определяющую шероховатость поверхности в виде среднего арифметического значения; S_q , нм – среднюю квадратичную, являющуюся основной характеристикой шероховатости; S_y , нм – размах высот, служащий для общей оценки рельефа; S_z – десять точек по высоте, выражает шероховатость поверхности по выбранным координатам пяти максимальных высот и впадин; S_{sk} – асимметрию, которая характеризует скошенность распределения профиля, когда один спад крутой, а другой пологий; S_{ku} – эксцесс высотного распределения профиля.

Все выше перечисленные параметры, связанные с шероховатостью поверхности, представлены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Параметры шероховатости поверхности осадков никеля, полученных из электролита, содержащего 0.20 М NiCl_2 , в потенциостатических условиях при различных потенциалах (участок сканируемой поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$)

Параметры шероховатости поверхности	E, В			
	-0.70	-0.80	-0.94	-1.12
S_a , нм	16.37	9.03	7.14	35.35
S_q , нм	22.00	11.30	8.76	44.44
S_y , нм	181.31	81.78	58.29	297.54
S_z , нм	90.71	40.99	29.05	148.81
S_{sk}	0.42	0.07	0.06	0.02
S_{ku}	1.78	-0.004	-0.38	0.20

Изменение рассчитанных параметров шероховатости с потенциалом катода носит немонотонный характер (табл. 6.5). Так, сдвиг катодного потенциала осаждения в отрицательную сторону приводит к сглаживанию поверхности.

Наблюдается и перепад высот, который уменьшается с ростом E . Однако, покрытие, полученное при $E = -1.12$ В характеризуется самыми высокими значениями шероховатости. Значение параметра S_{sk} близки к нулю, но при этом являются положительными. Последнее свидетельствует о доминировании в представленных профилях микронеровностей с четкими высокими пиками, которые выделяются из среднего. Мерой вершинности распределения высоты на поверхности покрытий является параметр S_{ku} . Значения данного параметра также близки к нулю, а в некоторых случаях – ниже нуля. Это свидетельствует о том, что функции распределения неровностей исследуемых поверхностей характеризуется узким и высоким пиком [139].

Таким образом, использование аминокарбоновых и карбоновых кислот в качестве лигандов в слабокислых электролитах никелирования позволяет получать осадки близкие по составу, но с различной морфологией и структурой в зависимости от условий проведения электролиза. Комплексные растворы, содержащие $HGly$, $HAla$, $HSer$ и H_2Asp дают возможность проводить электролиз в широких областях потенциалов. Высокие максимальные рН гидратообразования никеля в этих электролитах позволяют получать качественные осадки даже при низких выходах по току в отличие от электролитов с уксусной и янтарной кислотами. Механизм реакции выделения водорода из водных растворов кислот различен. В растворах с карбоновыми кислотами источниками ионов водорода являются HAc и $HSucc^-$, а с аминокарбоновыми кислотами – молекулы воды и свободные ионы гидроксония. Исключением является электролит с аспарагиновой кислотой, в котором H_2Asp принимает участие в РВВ при небольших концентрациях.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что в области малых концентраций органических кислот ионы никеля находятся преимущественно в виде аквакомплекса. При увеличении $C(\text{H}_x\text{L})$ в растворах, содержащих глицин, аланин, серин и уксусную кислоту, превалируют моно- и билигандные комплексы, аспарагинатную и янтарную – ионы никеля с однопротонированным лигандом. Буферная ёмкость электролитов с аминокислотами сначала резко возрастает, а затем выходит на постоянное значение из-за высокой концентрации HL^{1-z} , а с карбоновыми кислотами β монотонно растёт с увеличением $C(\text{H}_x\text{L})$. Зависимости pH гидратообразования никеля от $C(\text{H}_x\text{L})$ имеют S-образный характер и определяются ионным составом.
2. Необратимое восстановление ионов никеля происходит в смешанном диффузионно-кинетическом режиме с преимущественным контролем стадии переноса заряда. Процесс осложнен адсорбцией реагирующих частиц, предшествующей химической реакцией. Константа скорости реакции переноса заряда уменьшается с увеличением константы устойчивости комплексов.
3. Анализом парциальных катодных кривых электроосаждения никеля, полученных в результате итерационной процедуры по нуклеационной модели, учитывающей протекание параллельной реакции выделения водорода, установлено, что на поликристаллическом медном электроде во всех исследуемых электролитах реализуется механизм мгновенного зародышеобразования. Рассчитаны кинетические параметры процесса. Выявлено влияние природы органической кислоты на скорость зародышеобразования, плотность числа активных центров и коэффициент диффузии ионов никеля.
4. Кинетические закономерности реакции выделения водорода из растворов исследуемых кислот, протекающей в области потенциалов электроосаждения ионов никеля на Ni, различны в зависимости от

природы органической кислоты. В растворах с аминокарбоновыми кислотами выделение водорода осуществляется преимущественно из молекул воды или ионов H_3O^+ . При малых концентрациях аспарагиновой кислоты в разряде могут принимать участие и анионы HAsp^- . Наличие пика на поляризационных кривых, зависимость скорости процесса от концентрации карбоновых кислот свидетельствуют также об их непосредственном участии в реакции выделения водорода.

5. Величина выхода по току электроосаждения никеля из электролитов с карбоновыми кислотами ограничена значением потенциала, при котором достигается величина $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$. Растворы, содержащие аминокислоты, позволяют проводить электролиз в широких областях потенциалов благодаря высоким величинам $\text{pH}_{\text{гидр}}^{\text{max}}$ и получать качественные покрытия даже при низких значениях выходов металла по току.
6. Морфология и структура поликристаллических покрытий, полученных из растворов с карбоновыми кислотами, характеризуется наличием кристаллитов с преимущественной ориентацией граней (200) и (220), в отличие от покрытий, полученных из аминокислотных электролитов, где преобладают кристаллиты с ориентацией (111). Размеры кристаллитов покрытий, осажденных из сукцинатных и уксуснокислых растворов, в 3-4 раза больше, чем для осадков из электролитов с аминокислотами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkinson, G. Comprehensive coordination chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds. Volume 2, Ligands. – Pergamon Books Ltd, 1987. – 1179 p.
2. Baynes, J. Medical Biochemistry: with student consult. Online Access / J. Baynes, M.H. Dominiczak. – Elsevier Health Sciences, 2014. – 658 p.
3. Некоторые аспекты структуры и конформационной лабильности природных L-аминокислот и модельных олигопептидов / М.С. Кондратьев [и др.] // МКО. – 2005. – Т. 3. – С. 899-915.
4. Kiss, T. Critical survey of stability constants of complexes of glycine / T. Kiss, I. Sóvágó, A. Gergely // Pure and Applied Chemistry. – 1991. – V. 63, No. 4. – P. 597-638.
5. Barlow, S.M. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organization and chirality / S.M. Barlow, R. Raval // Surface science reports. – 2003. – V. 50, №№ 6-8. – P. 201-341.
6. Iwai, H. STM study of L-serine adsorption on Cu (001) / H. Iwai, A. Emori, C. Egava // Surface Science. – 2006. – V. 600, №8. – P. 1670-1673.
7. Mixed ligand ternary complexes of some transition metals with aspartic as primary ligand and cytosine as secondary ligand: equilibrium study, chemical speciation and stability constant / S. Dharmveer [et al.] // International journal of research in chemistry and environment. – 2014. – V. 4, №1. – P. 48-53.
8. Agius, R. pH-sensitive binding of Nickel (II) ions to aspartic acid. 2004. Dissertation of the doctor degree of the Natural science (Dr. rer. nat.) at the University of Bielefeld, Germany. – 137 p.
9. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of glycine on Cu(100): inelastic-tunneling manipulation of single glycine molecule / K. Kanazawa [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 47, № 7. – P. 6153-6155.

10. Structural investigation of glycine on Cu(100) and comparison to glycine on Cu(110) / J.-H. Kang [et al.] // *The Journal of Chemical Physics* – 2003. – V. 118, № 13. – P. 6059-6071.
11. Adsorption of glycine on Cu(001) and related step faceting and bunching / X. Zhao [et al.] // *Surface Science*. – 1999. – V. 424, №№ 2-3. – P. L347-L351.
12. STM study of D-alanine adsorption on Cu (001) / H. Iwai [et al.] // *Surface Science*. – 2005. – V. 574, №№ 2-3. – P. 214 – 218.
13. Chen, Q. Chemisorption induced chirality: glycine on Cu{110} / Q. Chen, D. Frankel, N. Richardson // *Surface Science*. – 2002. – V. 497, №№ 1-3. – P. 37-46.
14. Can glycine form homochiral structural domains on low-index copper surfaces? / R.L. Toomes [et al.] // *Surface Science*. – 2003. – V. 522, №№ 1-3. – P. L9-L14.
15. A comparative study of the adsorption and oxidation of L-alanine and L-serine on Au(1 0 0), Au(1 1 1) and gold thin film electrodes in acid media / A.P. Sandoval [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 89. – P. 72-83.
16. DFT Study of the adsorption of aspartic acid on pure, N-doped, and Ca-doped rutile (110) surfaces / Y. Guo [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 18572–18581.
17. Butler, J.N. Ionic equilibrium: solubility and pH calculations / J.N. Butler. – John Wiley and Sons, 1998. – 559 p.
18. Netzer, F.P. Structure and orientation of organic molecules on metal surfaces / F.P. Netzer, M.G. Ramsey // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 1992. – V. 17, № 5. – P. 397-475.
19. Киселёв, Ю.М. Химия координационных соединений: учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры / Ю.М. Киселёв. – М.: Издательство Юрайт, 2014. – 657 с.
20. Yasunaga, T. Ultrasonic and laser T-jump studies of the nickel carboxylate complexes formation reaction in an aqueous solution. / T. Yasunaga, S. Harada, K. Tamura // *Chemical and Biological Application of Relaxation*

- Spectrometry. NATO Advanced Study Institutes Series. – 1975. – V. 18. – P. 277-289.
21. Мейтис, Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис. – М.: Мир, 1984. – 484 с.
 22. Irving, H. The influence of ring size upon the stability of metal chelates / H. Irving // Journal of the Chemical Society. – 1954. – P. 3494-3504.
 23. Kustin, K. Steric effects in fast metal complex substitution reactions / K. Kustin, R.F. Pastenack, E.M. Weinstock // Journal of the American chemical society. – 1966. – V.88, № 20. – P. 4610-4615.
 24. Pettit, L.D. Thermodynamics of formation of complexes of nickel (II) and copper (II) with L- and DL-serine and L- and DL-threonine / L.D. Pettit, J.L.M. Swash // Journal of the chemical society. Dalton transactions. – 1976. – V. 23. – P. 2416-2419.
 25. Berthon, G. The stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains / G. Berthon // Pure and Applied Chemistry. – 1995. – V. 67, № 7. – P. 1117-1240.
 26. Корнев, В. И. Однородно- и смешаннолигандные комплексы кобальта (II) и никеля (II) с нитрилотриуксусной кислотой и дикарбоновыми кислотами / В. И. Корнев, М. Г. Семенова, Д. А. Меркулов // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, №7. – С. 527-534.
 27. Орлова, Т.Д. Термодинамические характеристики реакций образования комплексов Zn^{2+} и Ni^{2+} с янтарной кислотой в водных растворах / Т.Д. Орлова, А.В. Катровцева, С.А. Бычкова // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 5. – С. 908-911.
 28. Тачаев, М.В. Комплексные соединения никеля (II), палладия (II) с аминокислотами, аденином и цитозином: автореф. дис. ... канд. хим. наук / М.В. Тачаев; Российский университет дружбы народов – Москва, 2008. – 20 с.
 29. Буков, Н.Н. Координационная химия d- и f- элементов с полидентатными лигандами: синтез, строение и свойства: автореф. дис.

- ... док. хим. наук / Н.Н. Буков; Кубан. гос. ун-т – Краснодар, 2007. – 31 с.
30. Ritsma, J.H. Stability constants of nickel (II), cobalt (II) and copper (II) complexes of some optically active and racemic amino-acids / J.H. Ritsma, G.A. Wieggers, F. Jellinek // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1965. – V. 84, № 12. – P. 1577-1584.
 31. Martell, A.E. Critical stability constants. / A.E. Martell, R.M. Smith. – Plenum Press: New York, – 1974.
 32. Скопенко, В.В. Координационная химия: учебное пособие / В.В. Скопенко и др. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.
 33. Новый справочник химика и технолога: в 7 т. – Т. 3: Химическое равновесие. Свойства растворов / А.В. Зинченко и др. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
 34. Емельянов, А.В. Термодинамика протолитических и координационных равновесий L-аланина, D,L-триптофана, L-фенилаланина с ионами меди (II) и глицилглицина с ионами никеля (II), кадмия (II) и меди (II) в водном растворе: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.В. Емельянов; Иван. гос. хим.-техн. ун-т – Иваново, 2009. – 16 с.
 35. Термодинамическое исследование процессов комплексообразования в системе ион никеля (II)- α -аланин-вода / В.П. Васильев [и др.] // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2004. – Т. 47, № 10. – С. 34-36.
 36. Дробилова, О.М. Термодинамические характеристики координационных равновесий β -аланина, L-серина, D,L- α -аланил-D,L- α -аланина, глицилглицина и глицин-аспарагина с ионами 3d-переходных металлов (II) в водном растворе: автореф. дис. ... канд. хим. наук / О.М. Дробилова; Иван. гос. хим.-техн. ун-т – Иваново, 2011. – 16 с.
 37. Bear, J.L., Chin-Tung Lin. The kinetics of formation of nickel malonate and nickel succinate complexes / J.L. Bear, Chin-Tung Lin // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – V. 72, № 6. – P. 2026-2029.

38. Hammes, G.G. Relaxation spectra of some nickel (II) and cobalt (II) complexes / G.G. Hammes, J.I. Steinfeld // *Journal of American Chemistry Society*. – 1962. – V. 84, № 24. – P. 4639-4643.
39. Савельев, С.С. Исследование кислотности прикатодного слоя при гальваническом никелировании / С.С. Савельев // *Электрохимия*. – 1974. – Т. 10, №6. – С. 888-891.
40. Mandich N.V. Understanding and troubleshooting decorative nickel electroplating systems / N.V. Mandich, H. Geduld // *Metal Finishing*. – 2002. – V.100, №10. – P. 38-46.
41. Лайнер, В.И. Основы гальваностегии: Ч. 1. / В.И. Лайнер, Н.Т. Кудрявцев. – М.: Металлургиздат, 1953. – 642 с.
42. рН прикатодного слоя при электролизе ацетатно-хлоридных растворов никелирования / Т.Е. Цупак [и др.] // *Электрохимия*. – 1982. – Т. 18, №1. – С. 86-92.
43. Surface pH measurements during nickel electrodeposition / J. Ji [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1995. – V. 25. – P. 642-650.
44. Исследование процесса восстановления аквакомплексов никеля в присутствии борной и аминокислот / С.И. Березина [и др.] // *Электрохимия*. – 1974. – Т. 10, №6. – С. 948-951.
45. Кудрявцев, Н.Т. Электролитическое покрытие никелем при высоких плотностях тока / Н.Т. Кудрявцев, Т.Е. Цупак, Я.Б. Пшилуски // *Электрохимия*. – 1967. – Т. 3, №4. – С. 447-453.
46. Антихович, И.В. Электроосаждение никелевых покрытий из ацетатных электролитов / И.В. Антихович, А.А. Черник, И.М. Жарский // *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических материалов и веществ*. – 2011. – № 3. С. 20-23.
47. Антихович, И.В. Влияние импульсного режима электролиза на свойства никелевых покрытий, полученных из низкоконтрированного ацетатно-хлоридного электролита. / И.В. Антихович, А.А. Черник, И.М. Жарский // *Известия СПбГТИ (ТУ)*. – 2013. – Т. 46, № 20. С. 1-5.

48. Цупак, Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты: автореф. дис. ... док. хим. наук / Т.Е. Цупак; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева – Москва, 2008. – 33 с.
49. The electrochemical deposition of nickel from electrolytes containing malonic acid / Yu.D. Gamburg [et al] / Surface and coatings technology. – 2002. – V. 150, № 1. – P. 95-100.
50. Орлова, А.А. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих малоновую кислоту / А.А. Орлова, Т.В. Пузакова, Т.Е. Цупак // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. XXVII, № 7. – С. 52-58.
51. Седойкин, А.А. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих дикарбоновые кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.А. Седойкин; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева – Москва, 2008. – 18 с.
52. Кабанов С.В. Электроосаждение никеля из малатного электролита / С.В. Кабанов, Ю.П. Перелыгин // Альманах современной науки и образования. – 2014. – Т. 82, № 3. – С. 83-85.
53. Повышение работоспособности цитратного электролита никелирования / В.В. Рогожин [и др.] // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. Химия, химические и биотехнологии. – 2012. – Т. 97, № 4. – С. 266-271.
54. Долгих, О.В. Влияние ионов никеля на буферную ёмкость водных растворов глицина / О.В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н.В. Соцкая // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 3. – С. 463-467.
55. Долгих, О.В. Влияние природы фонового аниона на буферную ёмкость глицинсодержащих электролитов никелирования / О.В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н.В. Соцкая // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 3. – С. 1073-1078.

56. Петрушова, О.Ю. Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор с добавкой аминокислотной кислоты / О.Ю. Петрушова, Т.В. Пузакова, Т.Е. Цупак // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. XXVII, № 7. – С. 44-51.
57. Ву Тхи Зуен Влияние состава электролита на рН гидратообразования никеля / Ву Тхи Зуен, О.В. Долгих, Н.В. Соцкая // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С. 1173-1177.
58. Кравцов, В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Ленинград: Изд-во Ленинград. ун-та, 1969. – 192 с.
59. Фиштик, И.Ф. Влияние комплексообразования и рН раствора на окислительно-восстановительный потенциал / И.Ф. Фиштик // Электрохимия. – 1986. – Т. 22, №9. – С. 1205-1211.
60. Вишомирскис, Р.М. Кинетика электровосстановления металлов из комплексных электролитов / Р.М. Вишомирскис. – М.: Наука, 1969. – 244 с.
61. Павлов, В.Н. Полярографическое поведение двухвалентных кобальта, никеля и железа / В.Н. Павлов, В.В. Бондарь / Успехи химии. – 1973. – Т. 42, №6. – С. 987-1008.
62. Седойкин А.А. Роль миграционного массопереноса при электроосаждении никеля из сульфатно-хлоридных растворов, содержащих янтарную кислоту / А.А. Седойкин, Т.Е. Цупак // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №3. – С. 343-350.
63. О причинах высоких катодных плотностях тока в разбавленных растворах ацетата никеля / Т.Е. Цупак [и др.] // Электроосаждение металлов и сплавов: Труды МХТИ. – 1991. – С. 68-75.
64. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р.Ю. Бек [и др.] // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, №9. – С. 1190-1193.
65. Роль комплексообразования в процессах массопереноса при электроосаждении никеля из низкоконцентрированных формиатно-

- хлоридных электролитов / Т.Е. Цупак [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, №7. – С. 855-859.
66. Пеганова, Н.В. Кинетика и механизм восстановления этилендиаминовых комплексов никеля (II) на ртутном капаящем электроде // Н.В. Пеганова, В.И. Кравцов, Р.К. Астахова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 725-731.
67. Gelinas, S. Electrowinning of nickel and copper from ethylenediamine complexes / S. Gelinas, J. A. Finch, S. R. Rao // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2002. – V. 41, №3. – P. 319-325.
68. Сурвила, А. Хронопотенциометрическое исследование электровосстановления цитратных комплексов Cu (II) и Ni (II) / А. Сурвила, А. Жукаускайте, С. Канапецкайте // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, №3. – С. 318-323.
69. Турьян, Я.И. Предшествующие химические реакции при электровосстановлении ионов никеля (II) в присутствии оксалат-анионов / Я.И. Турьян // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, №12. – С. 1589-1593.
70. Urbanska, J. Mechanism of electroreduction of nickel (II) complexes with malonic and succinic acid at a dropping mercury electrode / J. Urbanska // Analytica Chimica Acta. – 1992. – Vol. 259. – С. 311-317.
71. Sigel, H. Metal ions in biological systems / H. Sigel. – N.-Y.: Marcell Dekker Inc., 1979. – V. 9. – 280 p.
72. Иванов, С.В. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих α -аланин / С.В. Иванов, О.О. Герасимова // Защита металлов. – 1997. – Т. 33, №5. – С. 510-516.
73. Иванов, С.В. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих лейцин / С.В. Иванов, И.В. Троцюк // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, №3. – С. 265-272.
74. Городыский, А.В. О механизме влияния лигандов на кинетику бестокового восстановления никеля / А.В. Городыский, А.И.

- Кублановская, Г.Е. Кузьминская / Теоретические вопросы электрохимической кинетики. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 67-73.
75. Иванов, С.В. Электровосстановление ионов никеля на твердом электроде из растворов, содержащих глицин / С.В. Иванов, П.А. Манорик, Т.И. Глушко // Украинский химический журнал. – 1990. – Т. 56, №10. – С. 1062-1068.
76. Влияние адсорбции глицинатных комплексов меди и никеля на процесс их электрохимического восстановления / С.В. Иванов [и др.] // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57, №11. – С. 1144-1150.
77. Иванов, С.В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля / С.В. Иванов // Украинский химический журнал. – 1992. – Т.58, №8. – С. 665-669.
78. Иванов, С.В. Влияние состава комплексов никеля с глицином и олигопептидами на их катодное восстановление / С.В. Иванов, П.А. Манорик, И.В. Троцюк // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, №2. – С. 184-189.
79. Ohnaka N. Polarographic studies on the electrode kinetics of the nickel (II) complexes with glycine and some of its derivatives / N. Ohnaka, H. Matsuda // Journal of Electroanalytical Chemistry – 1975. – V. 62, №1. – P. 245-257.
80. Кинетика электрохимического восстановления комплексов никеля с глицином / Н.В. Соцкая [и др.] // Вестник ВГУ. Серия химия, биология. – 2001. – №1. – С. 177-181.
81. Долгих О.В. Электрохимические реакции в осаждении Ni,P-сплавов из глицинсодержащих электролитов: дис. ... канд. хим. наук / О.В. Долгих. – Воронеж, 2007. – 160с.
82. Соцкая Н.В. Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов с различными значениями рН / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2008. – Т. 44, №5. – С.514-521.

83. Долгих О.В. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.С. Шаманаева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, №1. – С. 32-39.
84. Плит, В. Модель последовательных процессов при электроосаждении / В. Плит // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 1195-1201.
85. Гамбург, Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари.; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 438 с.
86. Milchev, A. Electrocristallization: fundamentals of nucleation and growth / A. Milchev. – Boston-Dordrecht-London: Kluwer academic publisher, 2002. – 265 p.
87. Instrumental methods in electrochemistry. / R. Greef [et al.] – Chichester: Ellis Horwood, 1985. – 283 p.
88. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Издательство «Химия», 1967. – 856 с.
89. Электрохимическое зародышеобразование и классическая теория: зависимость скорости зародышеобразования от перенапряжения и температуры / Х. Мостани [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 704-711.
90. Tottent-Burgués, J. Electrochemical nucleation: comparison test of classical and atomistic nucleation models / J. Tottent-Burgués // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2013. – V. 17, № 2. – P. 373-378.
91. Милчев, А. Электрокристаллизация: зародышеобразование и рост нанокластеров на поверхности твердых тел / А. Милчев // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 669–697.
92. 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. VLI, № 7. – С. 1082 – 1104.

93. Kashchiev, D. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals: I. General theory / D. Kashchiev, A. Milchev // *Thin Solid Films*. – 1975. – V. 28, № 2. – P. 189-200.
94. Kashchiev, D. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals: II. Potentiostatic conditions / D. Kashchiev, A. Milchev // *Thin Solid Films*. – 1975. – V. 28, № 2. – P. 201-211.
95. Hills, G. J. Electrochemical nucleation from molten salts – II: Time dependent phenomena in electrochemical nucleation / G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson // *Electrochimica Acta*. – 1974. – V. 19, № 11. – P. 671-680.
96. Scharifker, B.R. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B.R. Scharifker, G. Hills // *Electrochimica Acta*. – 1983. – V. 28, № 7. – P. 879–889.
97. Scharifker, B.R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site / B.R. Scharifker, J. Mostany // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1984. – V. 177, №№ 1-2. – P. 13-23.
98. Heerman, L. Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients / L. Heerman, A. Tarallo // *Electrochemistry Communications*. – 2000. – V. 2, № 2. – P. 85-89.
99. Mirkin, M.V. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential / M.V. Mirkin, A.P. Nilov // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1990. – V. 283, №№ 1-2. – P. 35-51.
100. Milchev, A. Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects / A. Milchev, L. Heerman // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48, №№ 20-22. – P. 2903-2913.
101. Palomar-Pardave, M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. Reduction of protons during cobalt electrodeposition / M. Palomar-Pardave, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50, № 24. – P. 4736-4745.

102. Hyde, M.E. The theory of electrodeposition in the presence of forced convection: transport controlled nucleation of hemispheres / M.E. Hyde, O.V. Klymenko, R.G. Compton // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – V. 534, № 1. – P. 13-17.
103. Гамбург, Ю.Д. Кинетическая модель электрохимической нуклеации / Ю.Д. Гамбург // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1510-1513.
104. Gamburg, Yu. Some novel efforts to describe the nucleation and growth at electrodeposition / Yu. Gamburg // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – V. 17, № 2. – P. 353-359.
105. Яньян, С.М. Механизм электроосаждения пленок никеля на поликристаллическую медь из разбавленных растворов простых сульфатов / С.М. Яньян, Ф. Назирпоури, М.Г. Хоссейни // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 839-844.
106. Nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths / A. Sahari [et al.] // *Surface review and letters*. – 2008. – V. 15, № 6. – P. 717-725.
107. Correia, A.N. Direct observation of overlapping of growth centres in Ni and Co electrocrystallisation using atomic force microscopy / A.N. Correia, S.A.S. Machado, L.A. Avaca // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2000. – V. 488, № 2. – P. 110-116.
108. Torabi, M. A kinetic study on the electrodeposition of nickel nanostructure and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction / M. Torabi, A. Dolati // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2010. – V. 40, № 11. – P. 1941-1947.
109. Grujicic, D. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions / D. Grujicic, B. Pesic // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51, № 13. – P. 2678-2690.
110. Ibrahim, M.A.M. Role of glycine as complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath / M.A.M. Ibrahim, R.M.A. Radadi

- // International Journal of Electrochemical Science. – 2015. – V. 10, № 6. – P. 4946-4971.
111. Inhibition and nickel electrocrystallization / J. Amblard [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 1979. – V. 9, № 2. – P. 233-242.
112. Influence of pH on nickel electrodeposition at low nickel (II) concentrations / W.G. Proud [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – V. 25, № 8. – P. 770-775.
113. 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.
114. Vanden Brande, P. Nucleation and growth of nickel by electrodeposition under galvanostatic conditions / P. Vanden Brande, A. Dumont, René Winand // Journal of Applied Electrochemistry. – 1994. – V. 24, № 3. – P. 201-205.
115. Точицкий, Т.А. Двойникование в наноструктурных пленках и нанопроволоках / Т.А. Точицкий, В.М. Федосюк. – Мн.: Изд. Центр БГУ, 2009. – с. 442.
116. Langford, J.I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J.I. Langford, A.J.C. Wilson // Journal of Applied Crystallography. – 1978. – V. 11. – P. 102-113.
117. Павлатоу, Э.А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов / Э.А.Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №6. – С. 802-811.
118. Садименко, А.П. Статистическая обработка данных и планирования химического эксперимента / А.П. Садименко, В.А. Коган. – Ростов на Дону: изд. Ростов. Университета, 1985. – 151 с.
119. Barr, M.L. Kinetics of formation and stability constants of mono and bis l-tyrosine complexes of Cu (II), Co(II) and Ni (II) / M.L. Barr, E. Baumgartner,

- К. Kustin // *Journal of Coordination Chemistry*. – 1973. – V. 2, № 2. – P. 263-270.
120. Батлер Д.Н. Ионные равновесия / Д.Н. Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.
121. Практикум по прикладной электрохимии / Бахчисарайцыян Н. Г [и др.] – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
122. Хейфец В.Л. Электролиз никеля / В.Л. Хейфец, Т.В. Грань. – М.: Металлургия, 1975. – 334 с.
123. Мамаев, В.И. Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.
124. Козин, Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л.Ф. Козин; [под ред. В.С. Кублановского]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 484 с.
125. Иванов, С.В. Нестационарная вольтамперометрия: диагностические критерии метода / С.В. Иванов // *Химия и технология воды*. – 1996. – Т.18, №1. – С. 3-51.
126. Bard, A.J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – John Wiley & Sons. Inc, 2001. – 833 p.
127. Гороховская, В.И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В.И. Гороховская, В.М. Гороховский. – М.: Высшая школа, 1983. – 121 с.
128. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс; пер. Б.Я. Каплана. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
129. Никитенко, В.Н. Определение состава электрохимически активных ионов при постоянном перенапряжении / В.Н. Никитенко, К.И. Литовченко, В.С. Кублановский // *Украинский химический журнал*. – 1987. – Т. 53, №3. – С. 265-269.
130. Localized electrochemical nucleation and growth of low-dimensional metal structures / W. Schindler [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – V. 522, № 1. – P. 49–57.

131. Соцкая, Н.В. Кинетика электрокристаллизации никеля из электролитов, содержащих серин / Н.В. Соцкая, Л.В. Сапронова, О.В. Долгих // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1271-1276.
132. Кинетика электрокристаллизации никеля из глицинсодержащих электролитов / Л.В. Сапронова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. Воронеж. – 2012, № 2. – С. 87–91.
133. Соцкая, Н.В. Кинетика нуклеации и роста зародышей никеля из электролитов, содержащих альфа-аланин / Н.В. Соцкая, Л.В. Сапронова, О.В. Долгих // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 26-30.
134. Electrochemical nucleation and growth of rhodium on gold substrates / M. Arbib [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – V. 510, №№ 1-2. – P. 67–77.
135. Маринович, В. Катодное выделение водорода из водных растворов уксусной кислоты / В. Маринович, А.Р. Деспич // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 10. – С. 1155-1160.
136. Тарозайте, Р. О включении глицина в никелевые покрытия, осаждаемые гипофосфитом / Р. Тарозайте, Ю. Буткявичюс // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, №1. – С. 87-90.
137. Ковенский, И.М. Металловедение покрытий / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – 296 с.
138. Арутюнов, П.А. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии / П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина, В.Н. Демидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 1999. - Т. 65, № 9. - С. 27 – 37.
139. Дьяченко, С.С. Топографические особенности поверхности стальных изделий после различных технологических воздействий / С.С. Дьяченко,

И.В. Пономаренко // Прогресивні технології і системи машинобудування. – 2014. – Т. 47, № 1. – С. 128-138.