

*На правах рукописи*



**Сапронова Людмила Викторовна**

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

Специальность 02.00.05 – электрохимия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,  
**Соцкая Надежда Васильевна**

**Официальные оппоненты:**

**Гамбург Юлий Давидович**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук», лаборатория строения поверхностных слоёв, ведущий научный сотрудник

**Целуйкин Виталий Николаевич**, доктор технических наук, доцент, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», кафедра "Машины и аппараты нефтегазовых, химических и пищевых производств", заведующий

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Защита состоится « 02 » июня 2016 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394 006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте [www.science.vsu.ru/disser](http://www.science.vsu.ru/disser).

Автореферат разослан « 29 » марта 2016 года

Ученый секретарь

диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 рН 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: аминоктановая (глицин H<sub>2</sub>Gly), α-аминопропановая (α-аланин HAla), α - амино - β - оксипропионовая (серин H<sub>2</sub>Ser), 2-аминобутандиовая кислота (аспарагиновая H<sub>2</sub>Asp) и некоторые структурные аналоги из карбоновых кислот: этановая (уксусная HAc), бутандиовая (янтарная H<sub>2</sub>Succ).

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 также 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, H<sub>2</sub>Asp, HAc, H<sub>2</sub>Succ) и их концентраций при выбранном значении pH – 5.5. Рассчитаны величины буферной емкости растворов, pH 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 amino- 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.); 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> 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.

## Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, обозначены цели и задачи, а также сформулированы основные результаты, выносимые на защиту.

В **первой главе** проанализированы и обобщены литературные данные о структуре комплексов никеля с органическими кислотами; рассмотрены модельные представления множественного зародышеобразования металлов, кинетические закономерности электрокристаллизации никеля на твердых электродах и факторах, влияющих на формирование структуры никелевых покрытий, электровосстановление ионов никеля из комплексных электролитов. Показана недостаточность и определенная противоречивость имеющихся сведений о механизме электроосаждения никеля.

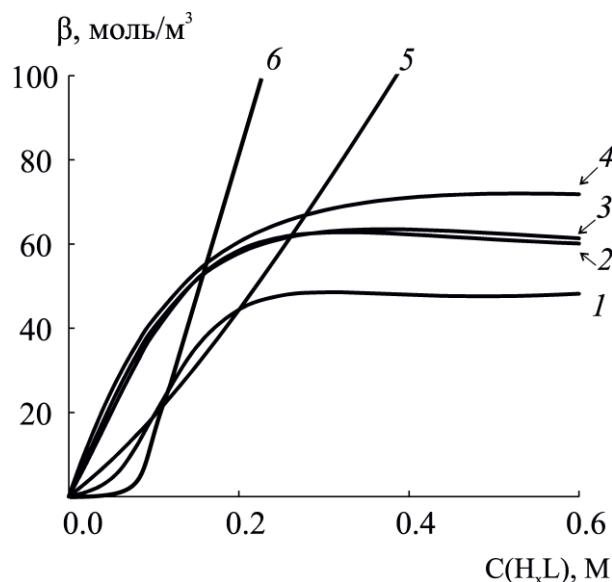
Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Эксперименты проводили на Ni- и Cu-электродах. Перед каждым опытом электроды подвергали стандартной механической зачистке. Растворы готовили из "х.ч." и "ч.д.а." реактивов на бидистиллированной воде. Значения pH 5.5 добивались прибавлением 10%-ных растворов NaOH и HCl и контролировали универсальным иономером ЭВ-74. Для электрохимических экспериментов использовали стандартную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами, потенциостатический комплекс IPC-Compact. Потенциалы в работе даны относительно стандартного водородного электрода. В работе применяли методы циклической и линейной вольтамперометрии, хроноамперометрии, вращающегося дискового электрода, гравиметрии.

Структуру покрытий изучали, регистрируя дифрактограммы на приборе PANalytical Empyrean (Cu K<sub>α</sub>-излучение, 35 кВ, 30 мА) в области углов 2θ = 30 .. 80°. Морфологию покрытий и их химический состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510LV с энергодисперсионной приставкой INCA 250 (20 кВ, 1 мкА). Трехмерные топографические особенности поверхности покрытий исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47H-PRO MDT в режиме ACM.

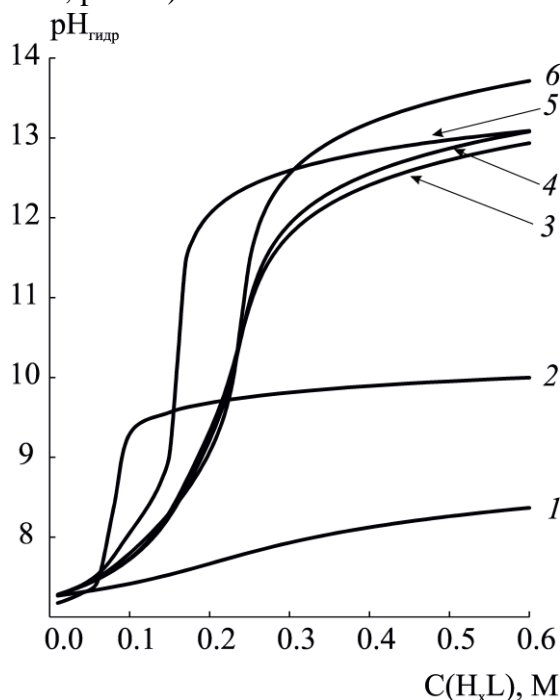
**Третья глава** посвящена исследованию ионных равновесий в электролитах никелирования, содержащих аминокислоты (HGly, HAla, HSer, H<sub>2</sub>Asp) и карбоновые (H<sub>2</sub>Succ, HAc) кислоты, установлению их влияния на буферные свойства и величину pH гидратообразования (pH<sub>гидр</sub>).

Получено уравнение для расчёта буферной емкости исследуемых растворов по изменению равновесных концентраций ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, протонированных форм кислот, комплексов никеля, а также NiOH<sup>+</sup> в зависимости от концентрации органических кислот в них:

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



**Рис. 1.** Зависимость буферной емкости электролитов никелирования от концентрации кислоты: 1 –  $\text{H}_2\text{Asp}$ ; 2 –  $\text{HSer}$ ; 3 –  $\text{HGly}$ ; 4 –  $\text{HAla}$ ; 5 –  $\text{HAc}$ ; 6 –  $\text{H}_2\text{Succ}$ ; ( $C(\text{NiCl}_2) = 0.08 \text{ M}$ ;  $\text{pH} 5.5$ ).



**Рис. 2.** Зависимость  $\text{pH}$  гидратообразования никеля от концентрации кислоты: 1 –  $\text{HAc}$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{Succ}$ ; 3 –  $\text{HAla}$ ; 4 –  $\text{HSer}$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{Asp}$ ; 6 –  $\text{HGly}$ ; ( $C(\text{NiCl}_2) = 0.08 \text{ M}$ ).

мым преобладанием одного из участников ионной пары ( $[\text{HAsp}^-] \gg [\text{Asp}^{2-}]$ ).

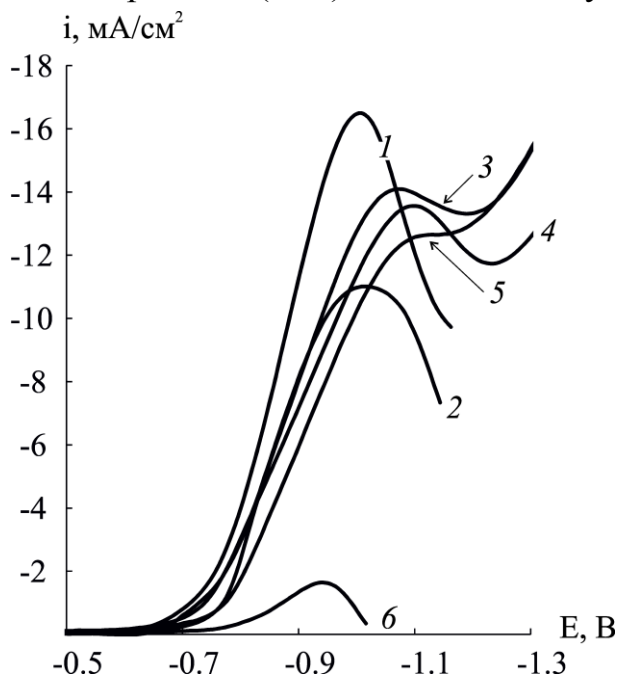
Получено уравнение для расчёта  $\text{pH}$  гидратообразования никеля в исследуемых растворах:

$$\text{pH}_{\text{гидр}} = -\frac{1}{n} \lg \left( \frac{C(\text{Ni}) \cdot f_i}{1 + k \cdot [\text{OH}^-] + \sum_{j=1}^m \beta_j \cdot [L_j^{z_j}]^j + \beta_{[\text{NiHL}^+]} \cdot K_{a_1} \cdot [\text{HL}^-]} \right) + \text{p}K_w + \frac{1}{n} \lg(S), \quad (2)$$

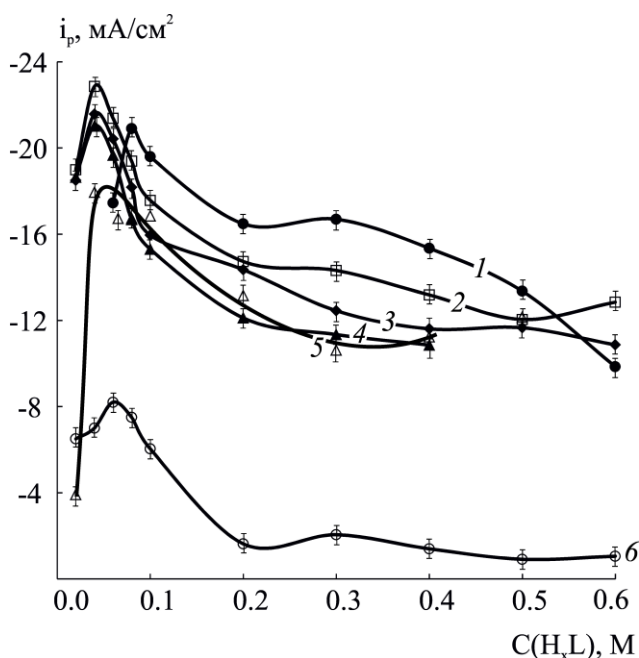
Вид зависимости буферной ёмкости электролитов никелирования от концентрации органических кислот различается для растворов с аминокислотами и карбоновыми кислотами. В электролитах с аминокислотами величина  $\beta$  сначала растёт, а при  $C(\text{H}_x\text{L}) \geq 0.20 \text{ M}$  выходит на постоянное значение (рис. 1). В растворах карбоновых кислот наблюдается монотонный рост  $\beta$  с увеличением  $C(\text{H}_x\text{L})$ . Показано, что в глицинатных, аланинатных и серинатных электролитах величина  $\beta$  определяется равновесиями с участием связанного аниона аминокислоты ( $[\text{L}^-]$ ) и биполярного иона  $[\text{HL}^\pm]$ . При  $C(\text{H}_x\text{L}) \approx 0.20 \text{ M}$  отношение между  $[\text{HL}^\pm]$  и  $[\text{L}^-]$  приближается к единице, а величина буферной ёмкости достигает своего максимального значения и далее практически не изменяется, поскольку в растворах начинает преобладать цвиттер-ионная форма аминокислот. Комплексообразование в растворах с аминокислотами влияет на величину  $\beta$  опосредованно, приводя к изменению концентраций различных форм кислот.

Образование более прочных комплексов в растворах с  $\text{HAla}$ ,  $\text{HGly}$  и  $\text{HSer}$  приводит к менее резкому изменению концентраций  $[\text{HL}^\pm]$  и  $[\text{L}^-]$ , а, следовательно, и к более низкому значению буферной ёмкости. Самая низкая величина  $\beta$  наблюдается для аспарагинатных электролитов (рис. 1). Это обусловлено значитель-

где  $f_i$  – коэффициент активности ионов никеля;  $k$  – константа устойчивости  $[\text{NiOH}]^+$ ,  $S$  – произведение растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ;  $pK_w$  – ионное произведение воды,  $\beta_i$  – константы устойчивости комплексов никеля. Зависимости  $pH_{\text{гидр}}$  от концентрации  $C(\text{H}_x\text{L})$  во всех исследуемых электролитах никелирования, за исключением уксуснокислых, имеют S-образную форму (рис. 2). Это позволяет определить пороговое соотношение концентраций  $\text{H}_x\text{L}$  и никеля, при котором  $pH_{\text{гидр}}$  имеет максимальное значение, не меняющееся с дальнейшим ростом  $C(\text{H}_x\text{L})$ . Рост величины  $pH_{\text{гидр}}^{\text{max}}$  коррелирует с увеличением прочности комплексов никеля с максимальным числом лигандов. Величина  $pH_{\text{гидр}}$  в электролите с уксусной кислотой во всем интервале концентраций монотонно возрастает.



**Рис. 3.** Катодные потенциодинамические кривые осаждения никеля, полученные в электролитах никелирования, содержащих 0.08 М  $\text{NiCl}_2$  и 0.20 М  $\text{H}_x\text{L}$ : 1 –  $\text{HAc}$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{Succ}$ ; 3 –  $\text{HGly}$ ; 4 –  $\text{HAla}$ ; 5 –  $\text{HSer}$ ; 6 –  $\text{H}_2\text{Asp}$  ( $v = 0.05$  В/с).



**Рис. 4.** Зависимости плотности катодного тока пика поляризационных кривых от концентрации  $\text{H}_x\text{L}$ : 1 –  $\text{HAc}$ ; 2 –  $\text{HGly}$ ; 3 –  $\text{HAla}$ ; 4 –  $\text{H}_2\text{Succ}$ ; 5 –  $\text{HSer}$ ; 6 –  $\text{H}_2\text{Asp}$ ; ( $v = 0.05$  В/с;  $C(\text{NiCl}_2) = 0.08$  М).

ключением уксуснокислых, имеют S-образную форму (рис. 2). Это позволяет определить пороговое соотношение концентраций  $\text{H}_x\text{L}$  и никеля, при котором  $pH_{\text{гидр}}$  имеет максимальное значение, не меняющееся с дальнейшим ростом  $C(\text{H}_x\text{L})$ . Рост величины  $pH_{\text{гидр}}^{\text{max}}$  коррелирует с увеличением прочности комплексов никеля с максимальным числом лигандов. Величина  $pH_{\text{гидр}}$  в электролите с уксусной кислотой во всем интервале концентраций монотонно возрастает.

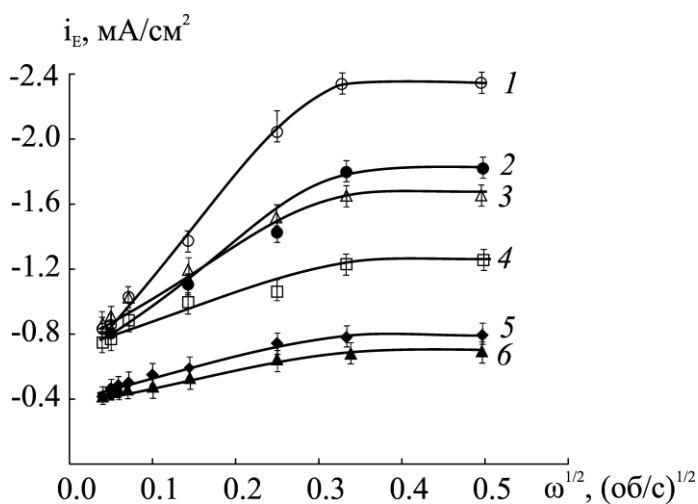
В четвертой главе рассмотрены основные закономерности электроосаждения никеля из растворов, содержащих органические кислоты, в зависимости от их концентрации и экспериментальных условий (скорость сканирования потенциала  $v$ , скорость вращения дискового электрода  $\omega$ ). Катодные поляризационные кривые осаждения никеля, приведенные на рис. 3, получали, вычитая из  $i, E$ -кривой, снятой в полном электролите никелирования, вольтамперограммы, регистрируемые в соответствующих растворах самих органических кислот. На них имеется максимум при потенциалах  $-0.81 \dots -1.24$  В, соответствующий процессу восстановления ионов никеля.

Зависимости плотности тока пика  $i_p$  от концентрации органических кислот представлены на рис. 4. В целом, можно отметить, что увеличение  $C(\text{H}_x\text{L})$  приводит к снижению скорости процесса. Характерной особенностью исследуемых растворов является ускорение реакции при небольших концентрациях, связанное, по-



видимому, с влиянием адсорбированных молекул органических кислот, малые концентрации которых облегчают выделение никеля за счет реализации мостикового механизма.

Для установления механизма электроосаждения никеля из исследуемых электролитов, полученные экспериментальные данные были проанализированы с помощью ряда диагностических критериев методов линейной вольтамперометрии и вращающегося диска.



**Рис. 5.** Зависимости плотности тока осаждения ионов никеля из электролитов с различными органическими кислотами от числа оборотов дискового электрода: 1 – H<sub>2</sub>Asp; 2 – HAc; 3 – H<sub>2</sub>Succ; 4 – HGly; 5 – HAla; 6 – HSer ( $E = -0.70$  В,  $v = 0.05$  В/с;  $0.08$  М NiCl<sub>2</sub> и  $0.20$  М H<sub>x</sub>L).

роли диффузионных ограничений получали зависимости плотности тока восстановления ионов никеля от скорости вращения дискового электрода, представленные на рис. 5 в критериальных координатах  $i_E - \omega^{1/2}$ . На них можно выделить два линейных участка, отвечающих диффузионному и кинетическому режимам протекания процесса. Подобное поведение  $i_E$  от  $\omega^{1/2}$  говорит о возможном протекании процесса электроосаждения никеля в режиме смешанной кинетики. О наличии в процессе адсорбционных осложнений свидетельствует быстрый рост отношений  $i_p / C(H_xL)$  при малых концентрациях органических кислот и комплексов никеля. Косвенно о роли адсорбции судили по форме кривых и по отношению  $|i_{pa}/i_{pc}|$ . Поскольку на вольтамперных кривых отсутствует дополнительная волна, отвечающая сильной адсорбции продукта или деполаризатора, 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. Доказательством того, что стадия химической реакции не лимитирует исследуемый процесс, является увеличение плотности тока пика с ростом скорости сканирования потенциала и отсутствие прямой пропорциональности  $i_p$  от концентрации реагента (рис. 4), а так же то, что отношение  $i_{pa}/i_{pc}$  меньше единицы. То есть, химические реакции с участием органических кислот лишь осложняют, но отнюдь не лимитируют исследуемый

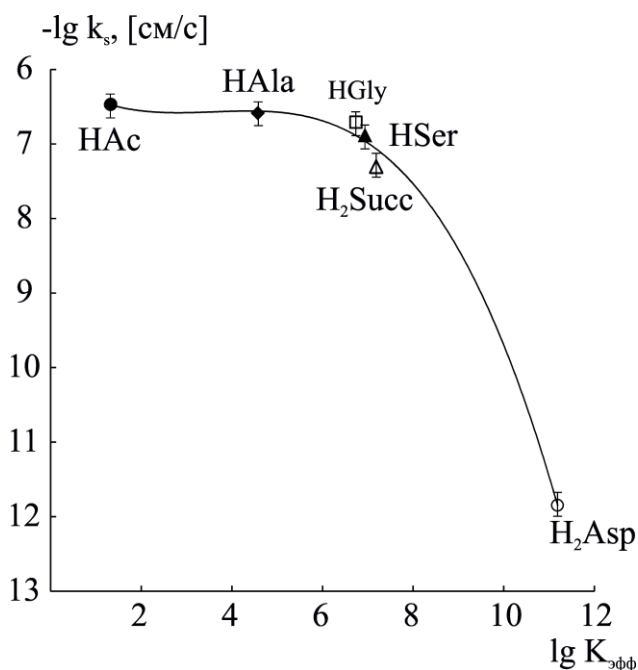
Значения критериев Семерано ( $X_v$ ), изменяющиеся от 0.26 до 0.38, характерны как для процессов, контролирующихся стадиями диффузии, переноса заряда или химической реакции. На контроль процесса стадией переноса заряда указывают следующие данные. Параметр  $i_p/v$  линейно зависит от  $1/v$ , а потенциал катодного пика – от  $\lg v$ . Кроме того, для всех электролитов с ростом скорости развертки потенциал катодного пика смещается в отрицательном, анодного – в положительном направлении, а разница катодного и анодного пиков ( $E_{pc} - E_{pa}$ ) составляет более 1 В. Для выявления

процесс разряда катиона никеля.

Таким образом, процесс осаждения никеля в исследуемых электролитах является необратимым и протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинетики с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен, по всей видимости, стадиями адсорбции и предшествующей химической реакции.

Поскольку электролиты содержат комплексы различного состава, рассмотрен вопрос о природе электроактивной частицы. Для этого рассчитывалось среднее число лигандов в разряжающемся комплексе ( $\bar{j}$ )<sup>1</sup>.

В аспарагинатных и сукцинатных электролитах среднее число лигандов в электроактивном комплексе  $\bar{j}$  не зависит от концентрации кислот при  $C(H_xL) > 0.08M$  и близко к единице. Следовательно, в этих растворах разряжающимися частицами являются комплексы с протонированным лигандом  $[NiHL]^+$ , суммарная доля которых равна 1. В остальных растворах среднее число лигандов  $\bar{j}$  закономерно меняется с ростом  $C(H_xL)$  в соответствии с ионным составом. Это означает, что все имеющиеся в растворе комплексы участвуют в разряде параллельно, и регистрируемый катодный ток представляет собой сумму парциальных токов их восстановления.



**Рис. 6.** Зависимость константы скорости переноса заряда  $k_s$  от эффективной константы устойчивости комплексов никеля при  $C(H_xL) = 0.20 M$ .

В работе рассчитаны основные кинетические характеристики процесса, такие как коэффициент переноса заряда ( $\alpha z_\alpha$ ) и гетерогенная константа скорости реакции переноса заряда ( $k_s$ ). Установлено, что в растворах с НАс, НАла, НGly, HSer величины  $\alpha z_\alpha$  изменяются незначительно и возрастают в сукцинатных и аспарагинатных электролитах. Величины  $k_s$  в представленном ряду снижаются и коррелируют с увеличением эффективной константы прочности комплексов (рис. 6), которую рассчитывали по формуле

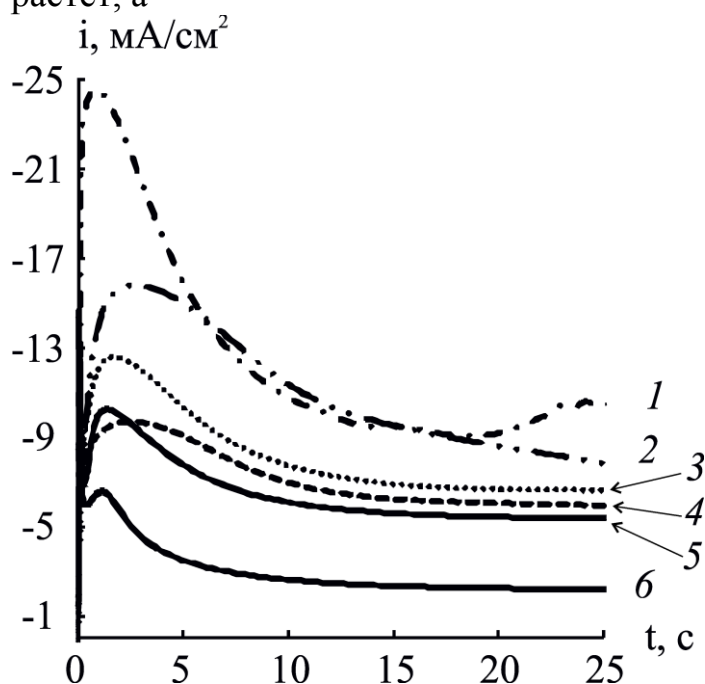
$$\lg K_{\text{эфф}} = \sum_{i=1}^p X_i \cdot \lg \beta_i, \quad (4)$$

где  $X_i$  – доля  $i$ -го комплекса в растворе.

**Пятая глава** посвящена исследованию закономерностей электрокристаллизации никеля из электролитов, содержащих органические кислоты. Для установления кинетики нуклеации и роста зародышей никеля получали токовые транзисты при заданных потенциалах. Нуклеационные кривые соответствуют поведению, описываемому мо-

<sup>1</sup> Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, №3. – С. 265-269.

делями, рассматривающими множественное зародышеобразование и рост 3D кристаллитов в условиях лимитирующей диффузии (рис. 7). Все кривые характеризуются максимумом катодного тока ( $i_m$ ) с последующим спадающим участком, обусловленным исчерпанием активных центров подложки, перекрыванием зон экранирования или коалесценцией растущих кристаллов. Спадающий участок затем стремится к предельному току, отвечающему линейному массопереносу ионов к катоду. На начальном участке кривых наблюдается высокий спадающий ток, обусловленный зарядением двойного слоя и, возможно, адсорбционно-десорбционными процессами, осложняющими процесс зародышеобразования. Установлено, что при переходе к более отрицательным потенциалам потенциостатические кривые характеризуются четким пиком, для которого  $i_m$  растет, а



**Рис. 7.** Хроноамперограммы электроосаждения никеля при  $E = -0.99$  В из электролитов состава  $0.08$  М  $\text{NiCl}_2$  и  $0.20$  М  $\text{H}_x\text{L}$ : 1 –  $\text{HAc}$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{Succ}$ ; 3 –  $\text{HAla}$ ; 4 –  $\text{HGly}$ ; 5 –  $\text{HSer}$ ; 6 –  $\text{H}_2\text{Asp}$ .

соответствующее ему время ( $t_m$ ) уменьшается. Проведено сравнение экспериментальных токовых транзиев с кривыми, рассчитанными по теоретической модели Шарифкера-Хиллса<sup>2</sup>, для мгновенной и прогрессирующей 3D нуклеации. Данная модель ни в одном из случаев полностью не описывает процесс электрокристаллизации никеля. Для описания хроноамперограмм использовали также модель<sup>3</sup>, учитывающую протекание параллельной реакции выделения водорода и позволяющую получить парциальные кривые осаждения никеля и выделения водорода посредством нелинейной аппроксимации экспериментальных данных следующим уравнением:

$$i(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \cdot \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right), \quad (5)$$

где  $P_1^* = P_1 \left( \frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}$ ;  $P_1 = z_H F k_H$ ;  $P_2 = \left( \frac{8\pi^3 C_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 D$ ;  $P_3 = A$ ;  $P_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}}$ ; где

$z_H F$  – молярный заряд, перенесенный в процессе выделения водорода, Кл/моль;  $k_H$  – константа скорости реакции выделения водорода, моль/см<sup>2</sup>·с;  $C_0$  – концен-

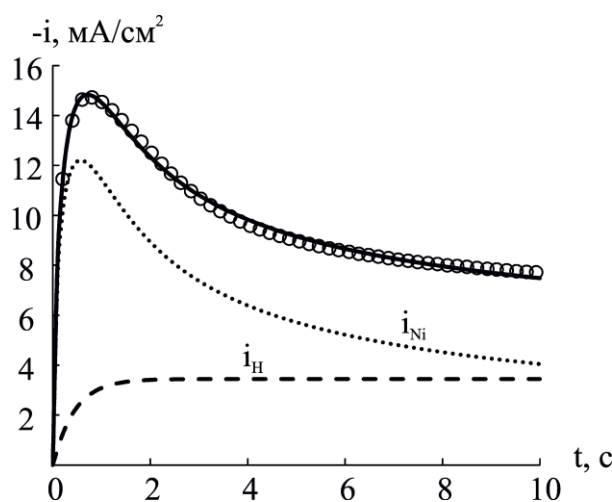
<sup>2</sup> Scharifker, B.R., Hills G. // *Electrochimica Acta*. – 1983. – V. 28, № 7. – P. 879–889.

<sup>3</sup> Palomar-Pardave, M., B.R. Scharifker, E.M., Arce, M. Romero-Romo // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50, № 24. – P. 4736-4745.

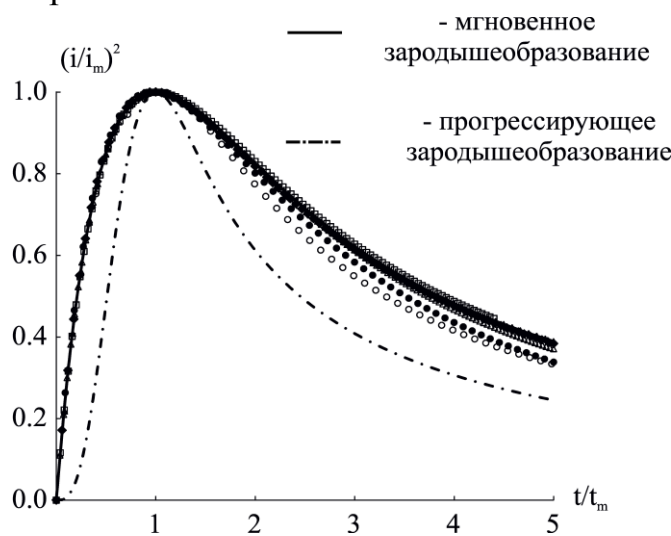
трация ионов никеля в объеме раствора, моль/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность осадка, г/см<sup>3</sup>;  $M$  – молярная масса никеля, г/моль;  $A$  – скорость нуклеации, с<sup>-1</sup>;  $N_0$  – плотность числа активных центров нуклеации на поверхности электрода, см<sup>-2</sup>;  $D$  – средний коэффициент диффузии ионов никеля в растворе, см<sup>2</sup>/с. Оптимизацию уравнения (5) производили с использованием матричной математической системы MATLAB, применяя метод Левенберга-Марквардта для нахождения значения параметров  $P_1^*$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P_4$ .

Экспериментальный транзистент, полученный в растворе с серином при  $E = -1.09$  В, и теоретическая кривая после аппроксимирования экспериментальных данных уравнением (5) приведены в качестве примера на рис. 8.

Полученные парциальные токовые транзистенты электроосаждения металла сравнивали с кривыми, рассчитанными по теоретической модели Шарифкера-Хиллса<sup>2</sup> в нормированных координатах  $(i/i_m)^2 - t/t_m^m$  (рис. 9). Как видно, хроноамперограммы после корректировки на ток выделения водорода хорошо описываются уравнением, соответствующему механизму мгновенной нуклеации. С помощью параметров  $P_1^*$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ , полученных в результате итерационной процедуры, были рассчитаны такие кинетические характеристики процесса электроосаждения, как  $A$ ,  $N_0$ ,  $D$ . Скорость зародышеобразования из электролитов, содержащих серин, аспарагиновую, уксусную и янтарную кислоты, на 3-4 порядка ниже, чем из раствора с глицином и аланином. Это может быть связано с меньшим количеством электроположительных частиц, участвующих в разряде или вносящих основной вклад в процесс электроосаждения, а так же с различием в адсорбционных свойствах самих органических кислот.



**Рис. 8.** Потенциостатические кривые электроосаждения никеля, полученные в растворе с серином при  $E = -1.09$  В: (○) – экспериментальный транзистент, (—) – теоретический транзистент, ( $i_{Ni}$ ) и ( $i_H$ ) – парциальные кривые электроосаждения никеля и выделения водорода.



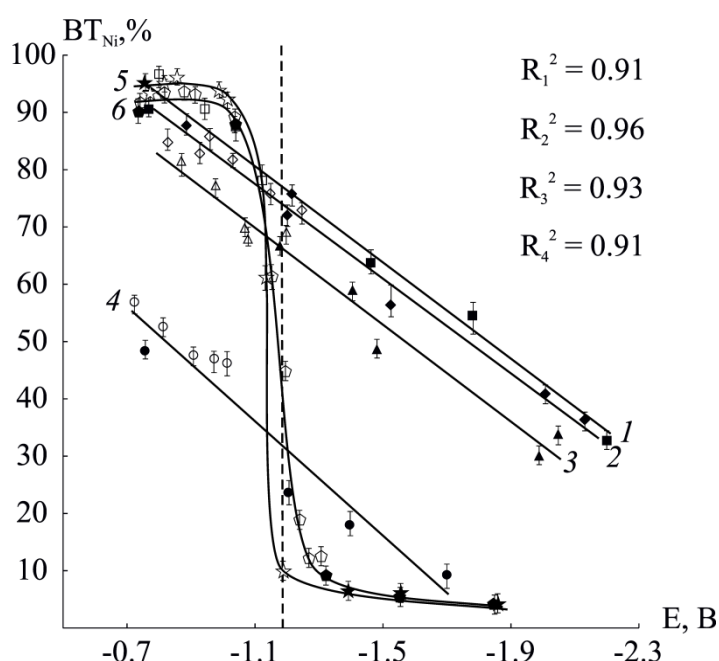
**Рис. 9.** Сравнение теоретических безразмерных графиков с парциальными токовыми транзистентами электроосаждения никеля из электролитов состава 0.08 М NiCl<sub>2</sub> и 0.20 М H<sub>x</sub>L: HAc (●); HAla (◆); HGly (□); HSer (▲); H<sub>2</sub>Succ (Δ); H<sub>2</sub>Asp (○);  $E = -0.99$  В.

В работе рассчитан размер критического зародыша ( $n^*$ ). Для всех систем величина  $n^*$  не превышает единицы. Это свидетельствует о том, что критическим зародышем является активный центр подложки, и каждый атом никеля, адсор-

бирванный на нём, является стабильным кластером, который может необратимо расти при заданном электродном потенциале.

**В шестой главе** рассмотрен вклад реакции выделения водорода (РВВ) в процесс электровосстановления ионов никеля. Оценку токовой эффективности осаждения никеля проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах в электролитах состава  $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M H}_x\text{L}$ .

Характер зависимостей  $VT_{Ni} - E$  отличается для электролитов с аминокислотами и карбоновыми кислотами. Для первых наблюдается линейная зависимость выхода никеля по току от потенциала осаждения с коэффициентом корреляции не ниже 0.90. Ряд по величине  $VT_{Ni}$  в зависимости от природы аминокислоты в целом коррелирует с эффективными константами устойчивости комплексов никеля. Для карбоновых кислот не выявляется однозначной корреляции  $VT_{Ni}$  с ростом катодного потенциала.

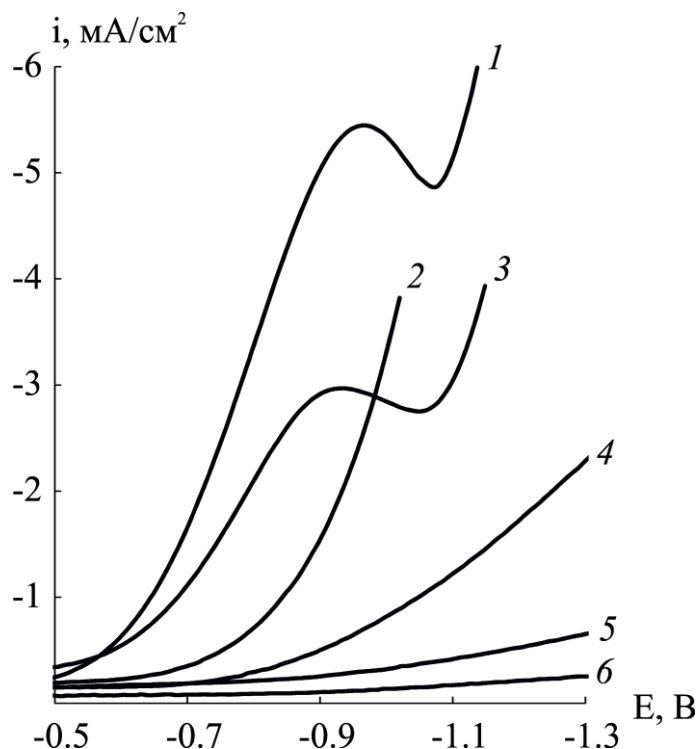


**Рис. 10.** Зависимости выходов никеля по току от потенциала, полученные в потенциостатическом (не закрашенные маркеры) и в гальваностатическом режимах (закрашенные маркеры), из электролитов содержащих  $0.08 \text{ M NiCl}_2$  и  $0.20 \text{ M H}_x\text{L}$ : 1 – HGLy; 2 – HAla; 3 – HSer; 4 – H<sub>2</sub>Asp; 5 – H<sub>2</sub>Succ; 6 – HAc.

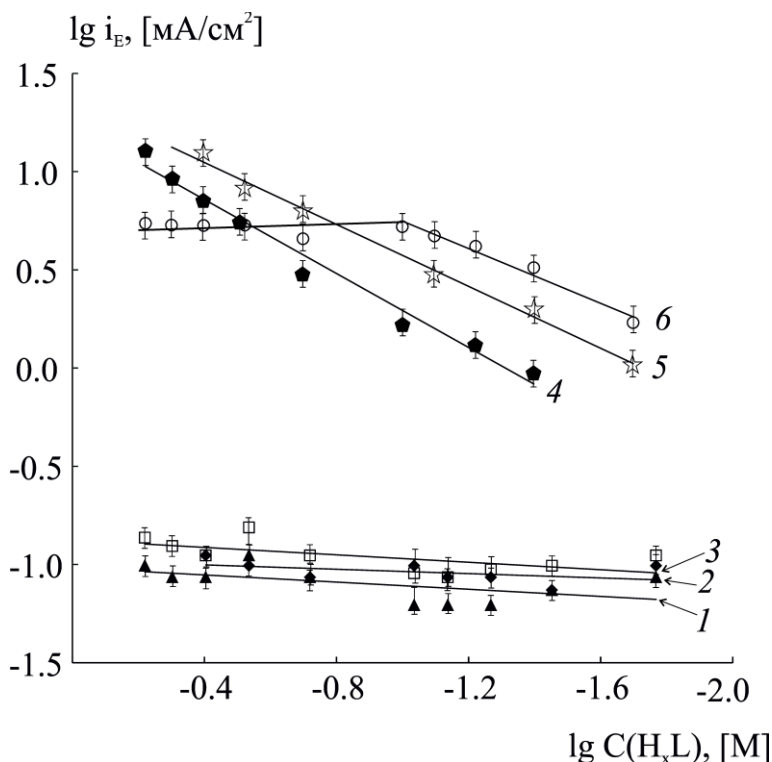
На кривых можно выделить два участка. В интервале потенциалов  $-0.7 \text{ В} \div -1.0 \text{ В}$  наблюдаются высокие значения выходов никеля по току ( $80\% \div 96\%$ ). Второй участок лежит в области потенциалов отрицательнее  $-1.10 \text{ В}$ . Значения  $VT_{Ni}$  в этой области невелики и изменяются от 20% до 2% (рис. 10).

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. Поскольку при  $C(\text{H}_x\text{L})=0.20 \text{ M}$ , электролиты характеризуются близкими значениями буферной емкости, то одной из причин

различий выходов никеля по току могут служить величины рН гидратообразования в этих растворах. В электролитах с аминокислотами рН<sub>гидр</sub><sup>max</sup> значительно выше, чем в ацетатных и сукцинатных растворах и коррелируют с константами устойчивости существующих комплексов. Особенно четко влияние величины рН<sub>гидр</sub><sup>max</sup> проявляется в аспарагинатных электролитах, в которых даже при 20%-ном значении  $VT_{Ni}$  на поверхности электрода не наблюдается выпадения труднорастворимых осадков никеля, в отличие от электролитов с уксусной и янтарной кислотами.



**Рис. 11.** Вольтамперограммы, полученные в растворах органических кислот  $H_xL$  на никеле, где  $H_xL$ : 1 –  $H_2Succ$ ; 2 –  $H_2Asp$ ; 3 –  $HAc$ ; 4 –  $HGly$ ; 5 –  $HAla$ ; 6 –  $HSer$ .  $pH = 5.5$ ,  $C(H_xL) = 0.20 M$ ,  $v = 0.05 V/c$ .



**Рис. 12.** Зависимость  $lg i_E$  от  $lg C(H_xL)$  в растворах с органическими кислотами: 1 –  $HSer$ ; 2 –  $HAla$ ; 3 –  $HGly$ ; 4 –  $HAc$ ; 5 –  $H_2Succ$ ; 6 –  $H_2Asp$ .  $E = -1.00 V$ ;  $pH 5.5$ .

Для анализа кинетики РВВ регистрировали вольт-амперные катодные кривые из водных растворов, содержащих исследуемые кислоты (рис. 11). На вольтамперных кривых, полученных из растворов с карбоновыми кислотами, имеется четкий катодный максимум. Для изучения природы наблюдаемого пика исследовали зависимость катодного тока от концентрации органической кислоты.

Наклон кривых в билогарифмических координатах  $lg i_p$  от  $lg C(H_xL)$  в уксуснокислых и сукцинатных электролитах близок к единице (рис. 12). Это свидетельствует об участии в РВВ недиссоциированных молекул карбоновых кислот. Анализ ионного состава электролита показывает, что реакция выделения водорода в растворах с уксусной и янтарной кислотами при  $pH 5.5$  может осуществляться главным образом из  $HAc$  и  $HSucc^-$ . На вольтамперограммах, полученных из растворов с аминокислотами, катодного пика не наблюдается. Поэтому анализировали значения плотности катодного тока ( $i_E$ ) при постоянном потенциале ( $E = -1.00 V$ ). Наклон кривых  $lg i_E - lg C(H_xL)$  для растворов с глицином, аланином и серином близок к нулю. 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  $\text{H}_2\text{Asp}$  от 0.02 М до 0.10 М порядок реакции по компоненту близок к единице, что свидетельствует о преимущественном выделении водорода из однопротонированного аниона ( $\text{HAsp}^-$ ) 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. Одной из причин такого поведения аспарагинатного электролита может служить сложная система внутримолекулярных водородных связей между группами  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ , что затрудняет разряд частиц.

По составу никелевые покрытия, полученные из растворов с органическими кислотами различной природы, практически не отличаются и представляют собой осадок, состоящий из никеля с включениями кислорода и углерода. Рентгенограммы осадков характеризуются дифракционными линиями от плоскостей никеля (111), (200) и (220). Природа лиганда оказывает влияние на преимущественную текстуру осадка: в растворах с аминокислотами основная часть зерен никеля ориентирована в плоскости (111), с карбоновыми – (200) и (220). Наиболее мелкие кристаллиты никеля образуются в электролитах с аминокислотами (6.0-13.5 нм), наибольшие – в растворах с  $\text{HAc}$  и  $\text{H}_2\text{Succ}$  (23.0-40.0 нм).

### Выводы.

1. Выявлено, что в области малых концентраций органических кислот ионы никеля находятся преимущественно в виде аквакомплекса. При увеличении  $\text{C}(\text{H}_x\text{L})$  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  $\text{HL}^{1-z}$ , а с карбоновыми кислотами  $\beta$  монотонно растёт с увеличением  $\text{C}(\text{H}_x\text{L})$ . Зависимости рН гидратообразования никеля от  $\text{C}(\text{H}_x\text{L})$  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 аминокислотами выделение водорода осуществляется преимущественно из молекул воды или ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . При малых концентрациях аспарагиновой кислоты в разряде могут принимать участие и анионы  $\text{HAsp}^-$ . 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. 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.
2. 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.
3. Сапронова Л.В. Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2013. – Т. 15, № 4. – С. 446 - 452.
4. Сапронова Л.В. Кинетика электрокристаллизации никеля из глицинсодержащих электролитов / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – Воронеж, 2012. – № 2. – С. 87 - 91.
5. Долгих О.В. Кинетика электроосаждения никеля из аспарагинатных и сукцинатных электролитов / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Л.В. Сапронова //



Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2012. – Т. 14, № 2 – С. 175 - 181.

6. Электроосаждение никеля из растворов различного состава / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Ву Тхи Зуен, Л.В. Сапронова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск (Украина), 2011. – № 4. – С. 178 - 180.
7. Кинетика электрокристаллизации никеля из глицинатных электролитов, содержащих тиомочевину / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.А. Козадеров, О.В. Долгих, И.С. Струкова // VII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плётс, Ивановская область, Россия, 21–25 сентября 2015 г. – С. 172.
8. Сапронова Л.В. Электроосаждение никеля из растворов с аланином и уксусной кислотой / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая // VII Всероссийская конференция: «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2015», Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. – С. 131.
9. Сапронова Л.В. Электроосаждение никеля из растворов с различными органическими кислотами / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, Ю.Г. Кравцова // VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плётс, Ивановская область, Россия, 8 – 12 сентября 2014 г. – С. 162.
10. Сапронова Л.В. Электрохимическое осаждение никеля в пористый  $TiO_2$  / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, Е.К. Белоногов // III международная молодежная научная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия», г. Петрозаводск – Урозера, Россия, 5 - 8 июля 2014. – С. 78 - 82.
11. Sapronova L.V. Kinetics of nickel particles nucleation and growth from the serine-containing electrolyte / L.V. Sapronova, N.V. Sotskaya, O.V. Dolgikh // 3<sup>rd</sup> International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties-2013 (NAP-2013)», Alushta, The Crimea, Ukraine, September, 16 - 21, 2013. – Vol. 2, № 2. – 4p.
12. Sapronova L.V. Nickel nucleation from solutions containing amino acids of different nature / L.V. Sapronova, N.V. Sotskaya, O.V. Dolgikh // II International Conference: «Applied Physico-Inorganic Chemistry», Sevastopol, Ukraine, 2013. – С. 116.
13. Сапронова Л.В. Влияние природы электрода на кинетику зародышеобразования никеля в глицинатном электролите / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // I Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы электрохимии и защиты от коррозии в решении экологических проблем», Тамбов, 17 декабря 2012 г. – С. 195 - 199.
14. Dolgikh O.V. The kinetic characteristics of nickel electrodeposition from solutions with amino acids / O.V. Dolgikh, N.V. Sotskaya, L.V. Sapronova // 2<sup>nd</sup> International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties-2012

(NAP-2012)», Alushta, The Crimea, Ukraine, September, 17-22, 2012. – Vol. 1, № 2. – 4p.

15. Сапронова Л.В. Влияние состава электролита на кинетические характеристики электроосаждения никеля из комплексов с органическими кислотами / Л.В. Сапронова, О.В. Долгих, Н.В. Соцкая // Всероссийская молодежная конференция «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии», г. Казань, 2 - 4 июля 2012 г. – С. 150 - 151.
16. Сапронова Л.В. Кинетика зародышеобразования при осаждении никеля из растворов с аминокислотами / Л.В. Сапронова, О.В. Долгих, Н.В. Соцкая // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2012», Воронеж, 15 - 19 октября 2012 г. – С. 110 - 111.
17. Сапронова Л.В. Кинетические закономерности электроосаждения никеля из электролитов с некоторыми карбоновыми и аминокарбоновыми кислотами / Л.В. Сапронова, О.В. Долгих // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012», г. Санкт-Петербург, 3 - 6 апреля 2012. – С. 514 - 516.
18. Сапронова Л.В. Кинетика электровосстановления ионов никеля из растворов с органическими кислотами разной природы / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, Л.В. Сапронова // V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2010», Воронеж, 3 - 8 октября 2010 г. – Т. 1. – С. 187 - 189.