

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Бурдина Елена Игоревна

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ, КАДМИЯ  
И НИКЕЛЯ**

02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Скибина Лилия Михайловна

Ростов-на-Дону – 2014

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
1.1 Роль процессов адсорбции и комплексообразования в кинетике выделения металлов различной электрохимической активности.....	9
1.2 Особенности электроосаждения металлов из водно-органических сред. Роль природы аниона.....	17
1.3 Композиционные электрохимические покрытия.....	24
1.3.1 Виды композиционных покрытий и их свойства.....	24
1.3.2 Металлорганические покрытия как новый класс композиционных покрытий.....	28
1.4. Перспективы использования циклических лактамов при электроосаждении металлов.....	32
1.4.1 Некоторые свойства циклических лактамов.....	32
1.4.2 Процессы, протекающие в объеме электролита и на электродной поверхности в присутствии лактамов.....	36
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1 Объекты исследования.....	43
2.2 Методы исследования.....	44
2.2.1 Метод стационарного электролиза.....	44
2.2.2 Хронопотенциометрия.....	45
2.2.3 Определение адсорбции органических веществ методом импеданса.....	47
2.2.4 Метод циклической вольтамперометрии.....	49
2.2.5 Методика анализа изменения бестоковых потенциалов.....	50
2.2.6 Метод компьютерного моделирования.....	50
2.2.7 Аналитические методы определения металлов в покрытиях.....	51
2.2.8 Методика исследования трибологических свойств покрытий.....	53

2.2.9 Методы исследования микроструктуры поверхности покрытий...	54
2.2.10 Наноиндентирование.....	55
2.2.11 Рентгеноспектральные исследования.....	56
2.2.12 Статистическая обработка экспериментальных данных.....	57
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	
3.1 Влияние состава электролита на электроосаждение кадмия и свойства формирующихся покрытий.....	58
3.1.1 Роль комплексообразования ионов кадмия с N-метилпирролидоном в кинетике их восстановления из сульфатного электролита.....	58
3.1.2 Влияние концентрации лактама на электроосаждение кадмия .....	72
3.1.3 Зависимость кинетики электроосаждения кадмия, микроструктуры и свойств покрытий от природы и строения ПАВ.....	81
3.2 Влияние природы и строения органических добавок на закономерности формирования медьорганических покрытий и их физико-механические свойства.....	88
3.2.1 Особенности влияния концентрации N-метилпирролидона на кинетику катодного процесса.....	88
3.2.2 Роль строения ПАВ и состава водно-органического электролита в кинетике электроосаждения и свойствах медных покрытий .....	96
3.2.3 Влияние природы лактама на микроструктуру медных покрытий.....	105
3.3 Зависимость кинетики электроосаждения и физико-механических свойств никельорганических покрытий от природы лактама и состава растворителя.....	116
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>126</b>
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ.....</b>	<b>129</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>130</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Развитие современных технологий повышает требования к электрохимическим осадкам. В настоящее время существует необходимость в покрытиях, обладающих высокой электропроводностью, магнитными характеристиками, улучшенными антифрикционными свойствами, большой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью в агрессивных условиях эксплуатации, каталитической активностью. Особую значимость приобретает способность прогнозированного ведения процесса электролиза и получение осадков с заданным комплексом свойств. Подход к решению этой проблемы базируется на знании природы адсорбированных и восстанавливающихся на электроде частиц, а также на выяснении характера влияния структуры и состава смешанного растворителя на параметры электрохимического процесса.

Введение органических добавок в электролиты позволяет формировать качественные покрытия без существенного снижения скорости электродного процесса. В смешанных водно-органических растворах увеличивается число разнообразных по природе и прочности комплексных ионов, что расширяет диапазон действия электролита. Свойства смешанных систем, наряду с изменившимися условиями массопереноса, сольватации и адсорбции компонентов электролита на электроде, открывают новые возможности для дальнейшей интенсификации процессов электроосаждения технически важных металлов [1].

Широкое применение в гальванотехнике находят процессы электроникелирования, кадмирования и меднения. Кадмированию подвергают наиболее важные детали самолётов и кораблей, а также изделия, эксплуатация которых происходит при высоких температурах. Ряд достоинств данного металла как покрытия дополняется его эластичностью, способностью к изгибам и штамповке. Никелем покрывают изделия из стали, цветных металлов, сплавов для защиты от коррозии, декоративной отделки поверхности, повышения износостойкости и прочности. Медь и её сплавы используются в качестве

соединительного материала в интегральных схемах, в частности для микропроцессоров, из-за низкого удельного сопротивления, высокой теплопроводности и удовлетворительным механическим характеристикам.

Перспективным направлением для улучшения трибологических, пластических и противоизносных свойств гальванических осадков является соосаждение металла с органическими и неорганическими добавками и формирование композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Включенные в структуру осадка, дисперсные частицы позволяют целенаправленно модифицировать физические и антикоррозионные свойства пленок, что существенно улучшает эксплуатационные характеристики оборудования [2]. КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности, поэтому разработка новых видов композиционных покрытий и поиск путей управления их свойствами является важной научно-технической задачей. Особый интерес представляют циклические лактамы, способные осаждаться с металлами и формировать металлорганические покрытия [3], сочетающие свойства как металлов (электро- и теплопроводность, твердость, термостойкость), так и полимеров (пластичность, коррозионная стойкость, и антифрикционные свойства). К сожалению, сведения о характере влияния данных соединений на механизм и кинетику процесса электроосаждения металлов и свойства формирующихся покрытий весьма ограничены (В.А. Смирнов, В.В. Кузнецов с сотр.). В литературе также отсутствуют систематические исследования роли природы металла в процессах его соосаждения с органическими компонентами электролита.

**Цель данной работы** – выявить влияние природы металла, состава растворителя, молекулярного строения добавки (лактамы, серия производных анилина) на кинетику электроосаждения, микроструктуру и физико-механические свойства металлорганических покрытий.

Для реализации поставленной цели решали следующие задачи:

1. Определить влияние строения и концентрации циклических лактамов на их адсорбционную и комплексообразующую способность и, как следствие,

на кинетические параметры процесса электроосаждения в сульфатных электролитах меднения, кадмирования и никелирования.

2. Установить характер влияния N-(2'-гидроксibenзил)анилина и его производных на кинетику электровосстановления ионов металлов в водных и смешанных электролитах.

3. Выявить взаимосвязь состава электролита и режима электролиза с микроструктурой поверхности, образующейся при соосаждении металла с мономером, прочностными, триботехническими и другими физико-механическими характеристиками покрытий.

### **Научная новизна**

- Установлено тормозящее действие N-метилпирролидона (N-МП) на электроосаждение меди, никеля и кадмия, которое сопровождается образованием металлорганических покрытий. Проведен сравнительный анализ с другими циклическими лактамами:  $\epsilon$ -капролактамом (КЛ) и  $\gamma$ -бутиролактоном (БЛ).
- Выявлено усиление адсорбции N-МП на поверхности катода в ряду Cu–Cd–Ni, которое сопровождается значительным снижением скорости осаждения.
- Впервые показано, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы Cd с молекулами N-МП состава 1:4, определена степень их участия в электродном процессе.
- Выявлена взаимосвязь между эффективностью ПАВ и соотношением компонентов смеси воды с N-метилпирролидоном при электровосстановлении ионов Cu(II) и Cd(II) в сульфатном электролите.
- Детализирована зависимость качества, микроструктуры и свойств осадка от состава электролита, природы металла и режима электролиза.

### **Практическая значимость**

Полученные данные способны служить научной основой при разработке электролитов для электроосаждения композиционных покрытий на основе меди, кадмия и никеля с улучшенными физико-механическими

характеристиками (адгезия, микротвердость, сопротивление износу, коэффициент трения, модуль Юнга и др.). Данные о кинетике катодных процессов в изученных системах могут быть рекомендованы к использованию в спецкурсах по электрохимии и теории электроосаждения металлов. Определенные в работе прочностные, триботехнические и другие физико-механические характеристики покрытий, формирующихся в водных и водно-органических электролитах, являются полезными в качестве справочных данных.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Способность N-МП выступать в роли катализатора или ингибитора процесса при электроосаждении меди, кадмия и никеля зависит от соотношения катион металла – добавка в сульфатном электролите, а также от каталитической активности металла и местонахождения формирующегося электроактивного комплекса (объем раствора или электродная поверхность).

2. Совместное присутствие в электролите кадмирования N-(2'-гидроксибензил)анилина и N-метилпирролидона приводит к усилению их адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла и увеличению степени необратимости электродной реакции. В неингибированном электролите основную роль в кинетике катодного процесса играют формирующиеся в объеме электролита и в приэлектродном слое комплексы  $Cd^{2+}$  с N-метилпирролидоном.

3. При высоких концентрациях N-МП в сульфатном электролите никелирования за счет уплотнения адсорбционного слоя существенно замедляется стадия диссоциации аквакомплексов катионов никеля, что приводит к изменению основных кинетических параметров процесса разряда и повышению качества осадка.

4. Для меди, в сравнении с кадмием и никелем, характерны более низкие значения степени заполнения поверхности катода молекулами лактама и отсутствие комплексообразования с добавкой в объеме электролита. В смешанных системах с высоким содержанием N-МП скорость катодной

реакции определяется природой заместителя в молекуле N-(2'-гидроксибензил)анилина и составом водно-органического растворителя.

**Личный вклад автора** выразился в анализе и обобщении литературных данных по теме работы, участии в постановке цели и задач исследования, в выполнении основного эксперимента по получению покрытий и исследованию кинетики их осаждения.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на Международных и Всероссийских конференциях и школах для молодежи: Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященной 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (Москва, 2010); V и VI Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН 2010, 2012» (Воронеж, 2010 и 2012); V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2010); Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2011); научной школы для молодежи «Коррозия, старение и биоповреждение материалов как основной фактор надежности технических систем» (Новочеркасск, 2011); IV и V Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2012 и 2013); VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012).

### **Публикации**

Представленные результаты опубликованы в 13 печатных работах, в том числе 4 статьях журналов, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертаций, 9 тезисах докладов и материалах Международных и Всероссийских конференций, научной школы для молодежи.



## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Роль процессов адсорбции и комплексообразования в кинетике выделения металлов различной электрохимической активности

Как известно, адсорбция компонентов электролита оказывает значительное влияние на кинетику и механизм электроосаждения металлов, а также морфологию поверхности, структуру, физико-механические, коррозионные и каталитические свойства покрытий. Прочность связи адсорбированных частиц с поверхностью металла зависит от природы металла, адсорбента и среды [1]. С учетом электронной конфигурации атомов можно полагать, что, в отличие от переходных металлов, для *s,p*-металлов и металлов с заполненными *d*-уровнями характерна менее прочная адсорбция, которая хотя и затрудняет протекание электрохимических реакций, но в значительно меньшей степени.

К настоящему времени в литературе накоплен огромный материал по влиянию органических и неорганических добавок на электроосаждение металлов, но крайне редко можно встретить сравнительный анализ действия ПАВ на восстановление ионов металлов различной каталитической активности. По степени затрудненности процессов осаждения все металлы в основном разделяют на три группы [4]. К первой относятся металлы, выделяющиеся из водных растворов или совсем без перенапряжения (Hg), или с очень малым перенапряжением, не превышающим при обычных плотностях тока тысячных долей вольта (Ag, Tl, Pb, Cd, Sn). Для этой группы металлов (кроме ртути) наиболее отчетливо проявляются неустойчивость потенциала во времени, сложный характер роста катодного осадка и другие особенности, свойственные процессу катодного выделения металлов. Токи обмена для металлов этой группы очень велики. Bi, Cu, Zn образуют вторую, промежуточную группу. Для нее характерно металлическое перенапряжение порядка нескольких десятков

милливольт, образование более тонких осадков и меньшие, чем у металлов предыдущей группы, токи обмена. Наибольшим металлическим перенапряжением обладают металлы третьей группы, у которых оно достигает нескольких десятых долей вольта. Эти металлы (Fe, Ni, Co) выделяются на катоде в виде плотных тонкокристаллических осадков. Токи обмена у них малы. Такие металлы, как Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, и W в чистом виде до сих пор осадить не удалось. Отдельную группу составляют щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, а также Al, имеющие столь отрицательные значения потенциалов выделения, что они не достигаются в условиях конкурентного разряда ионов водорода.

При изучении процессов электрохимического выделения металлов в присутствии различных ПАВ интерес представляет природа адсорбированных на электроде (свободные молекулы или комплексные соединения ионов металлов с ПАВ, растворителем, анионами) и восстанавливающихся частиц (простые ионы или адсорбированные комплексы). Актуальность этой проблеме придает широкое использование различных органических добавок для эффективного регулирования скорости процесса и качества металлических покрытий [5-10].

В многочисленных работах по изучению влияния тиомочевины (ТМ) на процесс электроосаждения меди из сернокислых электролитов [6-12] показано, что в растворе существуют следующие достаточно устойчивые комплексы:



Здесь ФДС – это формамидин дисульфид, образующийся при окислении тиомочевины катионами меди (II). По данным [10] все указанные комплексные частицы (1.1-1.4) могут быть электрохимически восстановлены на платиновом катоде при определенном значении потенциала. В присутствии тиомочевины скорость электровосстановления ионов меди снижается, что преимущественно

является следствием адсорбции и блокировки активных участков поверхности платинового катода. Добавка улучшает микроструктуру медных покрытий: уменьшается размер кристаллических зерен, что придает гладкость и блеск осадкам, повышается их электропроводность [11-12]. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют об образовании химической связи между тиомочевинной и медью через атом серы, что указывает на хемосорбцию добавки и образование монослоя на поверхности покрытия.

Сахарин – другое ПАВ, имеющее, как и тиомочевина, атомы серы и азота, но оно оказывает лишь незначительное влияние на скорость электроосаждения меди из сернокислых растворов и морфологию поверхности [10]. По-видимому, сахарин не координирует катионы меди в объеме раствора и слабо взаимодействует с поверхностью металла. Тем не менее, это вещество широко используется в качестве выравнивающего агента и блескообразователя, а также для уменьшения внутренних напряжений при осаждении кобальта, никеля, сплавов Cu-Ni, Cu-Co, Fe-Co [13-15].

В результате изучения действия добавок капроновой и адипиновой кислот, а также полипропиленгликоля [16] сделан вывод о дополнительном торможении адсорбтом поверхностной диффузии адатомов при электроосаждении меди из сернокислых растворов. При этом использовалось предположение о механизме простой блокировки добавками части ступеней роста. Торможение поверхностной диффузии адатомов меди обуславливает экстремальную зависимость концентрации ионов  $\text{Cu}^+$  от потенциала катода, которая была подтверждена в присутствии добавки адипиновой кислоты.

Характерной особенностью блескообразователей класса тиоацеталей (ТА) является их способность образовывать комплексные соединения с ионами  $\text{Cu}^+$ . Установленная авторами [17] возможность получения комплекса  $\text{Cu}^+$  с ТА химическим путем позволяет провести сравнительную оценку действия индивидуальной тиоацетали и ее комплекса на процесс электровосстановления меди. Данные, полученные в присутствии комплекса, свидетельствует о том,

что электродный процесс осложнен адсорбцией электроактивного вещества: во всем исследованном диапазоне концентраций  $\text{Cu}^{2+}$  и комплекса величины  $i\tau^{1/2}$  возрастают с увеличением плотности тока  $i$ . По мнению авторов, в отличие от индивидуальной тиоацетали, для которой в отсутствие  $\text{Cu}^+$  наблюдается только монослойная адсорбция, комплексы могут образовывать и полислойные адсорбционные пленки. Возможность существования монослойных адсорбционных слоев, которые достаточно прочно связаны с поверхностью и оказывают длительное воздействие на кинетику электроосаждения, но при этом не разрушаются и «выталкиваются» осадком на границу металл – раствор, показана в работах [18,19]. Учитывая, что ионы одновалентной меди образуют с тиоацеталью комплексы состава 1:1 и 1:2 [17], весьма вероятным представляется существование в адсорбционном слое комплексов  $\text{Cu}(\text{ТА})_2^+$ , особенно при высоких концентрациях ТА и небольших содержаниях  $\text{CuSO}_4$ . Приведенные результаты хронопотенциометрических измерений подтверждают вывод об определяющей роли адсорбции комплексов  $\text{Cu}^+$  с ТА в кинетике и механизме электроосаждения меди.

При рассмотрении кинетики электровосстановления ионов металла необходимо учитывать возможность влияния адсорбированных на электроде комплексов с поверхностно-активными анионами на скорость и механизм реакции. Ускорение электродного процесса при избытке иодид-ионов при электроосаждении кадмия связывается с электровосстановлением адсорбированных комплексов  $\text{CdI}_3^-$  и обусловлено облегчением переноса электрона через анионы  $\Gamma$ , которые являются мостиковыми лигандами вследствие наличия у них вакантных 5d-орбиталей [20]. Подобного рода механизм ускоряющего действия  $\Gamma$  при электровосстановлении кадмия в присутствии тетрабутиламмония, ДМФА, ДМСО и других ПАВ наблюдали также авторы работ [21-23], что указывает на общность механизма ускоряющего действия анионов  $\Gamma$  как в водных, так и в смешанных электролитах.

Несколько иной механизм ускорения электродного процесса имеет место

при избытке ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . В этих условиях, по мнению авторов [24], реализуется случай, когда реагирующий комплекс образуется непосредственно в двойном слое в результате как электростатического, так и более глубокого взаимодействия ионов  $\text{Cd}^{2+}$  с адсорбированными ионами иода. Последнее должно в значительной степени зависеть от локального  $\psi'$ -потенциала, создаваемого адсорбированными анионами. Фрумкин [25] отмечает, что при таком комплексообразовании снижается гидратация и увеличивается растворимость реагирующих частиц в поверхностном слое, вследствие чего возрастает скорость и снижается энергия активации разряда.

В работе [26] отмечается аналогия в действии микроколичеств анионов галоидов и тиомочевины (ТМ) на кинетику разряда ионов кадмия и других металлов. Однако при избытке ТМ, в отличие от иодидных сред, адсорбированные комплексы кадмия с органическими лигандами  $[\text{Cd}(\text{TМ})_2]^{2+}$  восстанавливаются при значительно более высоких перенапряжениях. Вероятно, из-за стерических препятствий ускоренный перенос электрона через атом серы молекулы ТМ в адсорбированных комплексах становится невозможным. Последнее не относится к комплексам  $[\text{Cd}(\text{TМ})]^{2+}$  и свободным молекулам ТМ, которые действуют при электровосстановлении катионов металлов как мостиковые лиганды, обеспечивающие наиболее эффективный путь для переноса электрона от катода к реагирующим катионам.

Авторы [27] показывают, что присутствие молочной кислоты в кислом электролите никелирования и повышение концентрации добавки смещает потенциодинамические поляризационные кривые в область менее отрицательных значений потенциалов. Данная зависимость объясняется образованием комплексных соединений ионов никеля с молочной кислотой и облегчением доставки и/или разряда электроактивных частиц. На основании проведенных исследований делаются заключения о том, что в области рабочих плотностей тока для процесса характерна смешанная кинетика, порядок реакции по ионам никеля в растворе близок к единице. Таким образом, в зависимости от природы лигандов, наличия в них мостиковых атомов или

групп и их ориентации относительно поверхности электрода адсорбция комплексов может приводить как к ускорению, так и к торможению электродных процессов.

Применение растворов с добавками поверхностно-активных, комплексообразующих веществ позволяет получить в интенсивном токовом режиме равномерные мелкокристаллические покрытия. Производные тиосемикарбазидов в сульфатном электролите никелирования значительно улучшают качество гальванических осадков, способствуют получению плотных, хорошо сцепленных с основой покрытий с зеркальной поверхностью [28]. Поверхность никеля имеет отрицательный заряд [29], поэтому лучше должны адсорбироваться на ней катионы органических молекул и ПАВ молекулярного типа, к которым и относятся производные тиосемикарбазидов. Также установлено, что в присутствии данных добавок сильно уменьшается наводороживание стальной основы.

Электролиты, содержащие различные нетоксичные комплексообразователи, в том числе аминокислоты, в последнее время все более широко применяются в различных электрохимических технологиях [30], в частности в гальванотехнике, при химическом и электрохимическом электроосаждении металлов. Это обусловлено широкими возможностями управления процессами электровосстановления, поскольку аминокислоты значительно повышают лабильность внутренней координационной сферы комплексов [31] и способны образовывать мостики электронной проводимости [32-33]. С другой стороны, использование аминокислот открывает новые возможности решения актуальных экологических проблем.

В работе [34] рассматривается влияние на скорость и механизм процесса адсорбированных на электроде комплексов, где в качестве лиганда выступает глицин. Установлено, что процесс комплексообразования акваионов  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  с глицином происходит не в объеме раствора, а непосредственно в адсорбционном слое на поверхности электрода. Это является причиной ускорения процесса переноса заряда, который протекает по мостиковому

механизму. В водных растворах, содержащих глицин, в зависимости от кислотности раствора устанавливаются следующие равновесия:



В области сильнокислых растворов ( $\text{pH} \leq 2$ ) глицин находится в форме монополярного катиона, а при подщелачивании он переходит сначала в форму диполярного цвиттер-иона, а затем – монополярного аниона, в результате чего начинают протекать процессы комплексообразования. В то же время в работе [35] сделан вывод о том, что электроактивной частицей является только монолигандный комплекс никеля  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$ , а разряд глицинатных комплексов никеля другого состава происходит с обязательным наличием предшествующей химической стадии:



Иванов С.В. [36] изучал электроосаждение никелевых покрытий из электролитов, содержащих лейцин, в зависимости от состава и строения образующихся комплексов. Для этого исследованы процессы комплексообразования и электровосстановления ионов металла при различной концентрации ионов никеля(II) и лейцина. Введение лейцина в сульфатный электролит никелирования позволяет повысить предельно допустимую плотность тока, получать блестящие покрытия и предотвращать коррозию анодов. Анализ диаграмм распределения показывает, что в электрохимическом процессе в зависимости от условий его реализации участвуют аквакомплексы никеля  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , а также его комплексы с лейцином:  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Leu}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Leu})_2$  и  $\text{Ni}(\text{Leu})_3^-$ . При соотношении  $\text{Ni} : \text{Leu} = 1 : 5$  и  $\text{pH} = 8$  единственной разряжающейся частицей является  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Leu})_2$ . На основании диагностических критериев вольтамперометрии с линейным изменением потенциала авторы делают вывод о том, что электрохимический разряд комплексов  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Leu})_2$  контролируется переносом заряда, т.е. необратим и не осложнен химическими реакциями, протекающими в объеме раствора. Таким образом, электрохимический процесс протекает по так называемому ЕЕ-механизму.

Кузнецов В.В. с сотрудниками провели сравнительный анализ влияния краун-эфиров (КЭ) на электроосаждение различных по каталитической активности металлов (Cu, Cd, Ni). Были выбраны добавки с различными размерами полиэфирного кольца. Данные молекулы обладают заметной поверхностной активностью и высокой комплексообразующей способностью в отношении *s,p*- и *d*-металлов в водных и органических средах [37-39]. В зависимости от природы металла действие добавок проявляется по-разному. В случае кадмия, при значительном избытке соли металла комплексы ионов  $\text{Cd}^{2+}$  с молекулами КЭ формируются преимущественно в объеме раствора [37,39]. Их разряд на катоде из адсорбированного состояния или с предшествующей диссоциацией приводит к облегчению процесса электровосстановления. При избытке КЭ происходит ингибирование электродной реакции. Оба эффекта усиливаются по мере увеличения диаметра полости полиэфирного кольца в ряду  $12\text{K}4 < 15\text{K}5 < 18\text{K}6$ .

При осаждении высокоравномерных Ni-покрытий с максимальными защитными свойствами, адгезией и микротвердостью роль изученных добавок сводится главным образом к адсорбции на поверхности катода. Этому благоприятствует увеличение числа гетероатомов в молекуле краун-эфира [39]. Рост объемной концентрации КЭ способствует повышению адгезии и микротвердости, а снижение – увеличению защитных свойств Ni-покрытий. В случае меди [38] благоприятствует осаждению равномерных эластичных покрытий с высокой адгезией и скоростью процесса соотношение соль металла-добавка  $18\text{K}6$  1:100. Уменьшение размера полости полиэфирного кольца в ряду  $18\text{K}6 > 15\text{K}5 > 12\text{K}4$  сопровождается увеличением микротвердости покрытий. Рост объемной концентрации добавки способствует повышению адгезии и снижению микротвердости гальванического осадка.

Таким образом, процессы адсорбции и комплексообразования ионов металлов с добавками ПАВ влияют не только на скорость процесса электроосаждения, но и на качество формирующихся покрытий. Существенно расширить диапазон применяемых в гальванотехнике эффективных ПАВ



возможно благодаря использованию водно-органических сред, в которых повышается растворимость органических молекул. К тому же данные о кинетике и механизме разряда ионов в смешанных электролитах представляют значительный интерес для теории элементарного акта электродных реакций и являются отправной точкой при разработке практически важных систем для электрохимического осаждения и соосаждения металлов.

## **1.2 Особенности электроосаждения металлов из водно-органических сред. Роль природы аниона**

Использование водно-органических электролитов при электроосаждении металлов позволяет не только расширить рабочий интервал плотностей тока и температур, осуществлять процесс в условиях, исключающих выделение водорода, но и применять весьма перспективные ПАОВ, которые не растворяются в воде, но могут существенно улучшить физико-механические свойства покрытий. Эти особенности систем на основе органических растворителей, наряду с изменившимися условиями массопереноса, сольватации и адсорбции компонентов электролита на электроде, делают возможным дальнейшую интенсификацию процессов электроосаждения обычных (“водных”) металлов и создание универсальных гальванических ванн по осаждению и соосаждению технически важных металлов, не выделяющихся из водных сред [4].

Использование электролитов на основе растворителей сравнительно невысокой координирующей способности (спирты, эфиры, кетоны, алкилбензолы или их смеси) и галогенидов металлов в качестве электроактивного компонента электролита позволило осадить титан [40], его сплавы с никелем [41], алюминием [42], цинком [43], кадмием и медью [44]; сплавы Nb и Ta с Ni, циркония с никелем [41]. Однако в литературе есть указание на возможность осаждения тугоплавких металлов и из высококоординирующих растворителей, содержащих в своих молекулах

функциональные группы типа  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{S}=\text{O}$  и др. (ДМСО, ДМФА, формамид, их смеси), при использовании в качестве растворенных веществ кислородсодержащих солей этих металлов. В частности, пленки Mo и W получают при электролизе растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в смеси ДМФА с формамидом в присутствии некоторых органических и неорганических добавок [45].

Медь, цинк и кадмий относятся к металлам, технология электролитического получения которых из водных растворов достаточно хорошо разработана. Тем не менее в последнее время много внимания уделено изучению процесса выделения их из органических растворителей. В значительной мере это связано с необходимостью решения некоторых задач прикладной электрохимии. В частности, изучение электрохимических систем  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  в органических растворителях определяется перспективами их применения для создания новых типов гальванических элементов [46]. Получение высококачественных цинковых и кадмиевых покрытий в органических средах позволяет защищать от коррозии металлы, формирование покрытий на которых электролизом водных растворов невозможно вследствие высокого сродства металла подложки к воде, например уран. Кроме того, изучение электрохимических свойств металлов водной группы в органических электролитах особенно интересно с теоретической точки зрения, т.к. они представляют ценную информацию о роли растворителя в процессе электроосаждения благодаря возможности сравнения количественных характеристик электродных реакций и их механизмов в различных органических средах и воде [1].

Детальное исследование кинетики электроосаждения меди в различных растворителях выполнено Бяллозор с сотр. [47-52]. Авторы определили кинетические параметры электродной реакции в АН, ДМФА, ДМСО, метаноле и отметили уменьшение скорости процесса  $i$  в ряду  $\text{CH}_3\text{OH}$ , АН, ДМФА, ДМСО. Однако никакой строгой корреляции между физико-химическими свойствами растворителей и величиной  $i$  им установить не удалось.

Важную роль в кинетике процесса электровосстановления ионов металлов в смешанных электролитах играет конкурирующая адсорбция молекул воды и органического растворителя на электродной поверхности. Для большинства растворителей основной вклад в энергию адсорбции дает эффект "выжимания" воды, а не специфическое взаимодействие с поверхностью электрода. Последнее установлено для метанола, этанола, формамида, диметилформамида и других. Тогда как адсорбция таких растворителей как пиридин и анилин из водных растворов происходит за счет специфического взаимодействия ароматического ядра с металлом. Возможность и степень вытеснения дипольных молекул воды в двойном слое молекулами органического растворителя зависит от ряда факторов, в том числе и от анионного состава электролита. Чем выше способность аниона вступать в ковалентную связь с поверхностными атомами металла, тем значительнее должна быть ингибирующая адсорбция органических веществ на электроде [53]. Согласно [54], замещение воды затрудняется с повышением энергии гидратации (ЭГ) анионов, особенно при положительном заряде поверхности металла, когда анионы преобладают в ионной обкладке двойного слоя. По снижению ЭГ и возрастанию катодной поляризации анионы располагаются в ряд:



Предложенный механизм действия поверхностно-активных анионов на эффективность органических добавок путем стабилизации воды на электродной поверхности применен для интерпретации данных по влиянию анионного состава электролита на кинетику электроосаждения кадмия из органических растворов, содержащих некоторое количество воды [55]. Увеличение степени затрудненности процесса с ростом температуры, наблюдаемое в перхлоратном электролите, свидетельствует об изменении природы разряжающихся на катоде ионов и может быть связано с полной заменой молекул воды в сольватной оболочке иона молекулами ДМФА с образованием более прочных катионов типа  $[\text{Cd}(\text{ДМФА})_4]^{2+}$ . Следует заметить,

что качество Cd-покрытий (мелкокристалличность, адгезия, внешний вид) улучшается в ряду анионов  $F^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $\Gamma$ .

На металле с отрицательно заряженной поверхностью (Hg) изменение состава жидкой водно-диметилформамидной фазы не сопровождается адсорбционным вытеснением молекул органического растворителя анионами [56], как это наблюдалось на Cd [55]. Основным фактором, определяющим кинетику разряда ионов  $Ni^{2+}$  на поверхности каталитически неактивного металла (Hg) является изменение состава и прочности гидросольватных комплексов ионов никеля по мере увеличения содержания неводного компонента в смеси. При  $c_{DMFA} \geq 5$  моль/л становится возможным внедрение молекул органического растворителя во внутреннюю координационную сферу катиона и образование комплексов типа  $[Ni(H_2O)_2(DMFA)_4]^{2+}$ . В растворах, содержащих 80-100% ДМФА, согласно УФ-спектрам, происходит полное замещение молекул воды и формируются комплексы состава  $[Ni(DMFA)_6]^{2+}$ . Введение в смешанный электролит поверхностно-активной добавки ТМ, способной ускорять разряд ионов никеля [57], практически не меняет природы доминирующего фактора электродного процесса (исключение составляет лишь область концентраций ДМФА до  $\sim 2$  моль/л, где возможна адсорбция молекул ТМ на ртути, за счет чего проявляется их каталитический эффект) [58].

В случае поликристаллических *s,p*-металлов (Cu, Ag, Au, Zn и др.) на степень адсорбционного взаимодействия влияет не только электронное строение адсорбата и адсорбента, но и энергетическая неоднородность металлической поверхности [59-60]. Адсорбция органических веществ на металлах группы железа сопровождается сильно выраженным химическим взаимодействием с металлом электрода, а на платине даже частичным распадом адсорбирующихся молекул [61]. Этот факт играет весьма существенную роль в процессах электроосаждения переходных металлов из органических и смешанных электролитов.

В некоторых случаях резкое изменение скорости катодного процесса в смешанных растворителях может быть связано с изменением структурных

свойств жидкой фазы, приводящим к изменению энергетического состояния ионов в растворе. Так, в работе [62] рассматривалось влияние состава смесей воды с формалином и ацетоном на скорость электровосстановления ионов меди. Выявлено, что скорость процесса снижается, особенно резко в присутствии ацетона, что является следствием не только адсорбции органического компонента раствора на поверхности катода, но и уменьшения коэффициента диффузии ионов меди из-за усиления вязкости, изменения плотности и диэлектрических свойств электролита. Как известно, для ацетона характерна стабилизация водной структуры путем образования клатратов. Согласно [63-64] молекулы ацетона, попадая в раствор, служат как бы зародышами клатратных структур, располагаясь в пустотах и почти не взаимодействуя с водной решеткой.

Сопоставление данных, полученных на кадмии, показало, что кинетика и механизм электроосаждения металла в зоне стабилизации структуры воды существенно зависит от характера взаимодействия между разнородными молекулами смешанного растворителя [53,65-67]. Разряд ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на поверхности кадмиевого электрода из иодидных и перхлоратных водно-этанольных (EtOH) и водно-ацетоновых (Ац) электролитов протекает в условиях конкурентной адсорбции анионов и молекул неводного компонента смеси. В условиях избытка анионов вне зависимости от природы и соотношения компонентов смешанного растворителя на электроде разряжаются адсорбированные комплексы кадмия с  $\Gamma$  (иодидные электролиты) или с молекулами органического растворителя (перхлоратные среды). Заполнение поверхности Cd-катода молекулами Ац или EtOH сопровождается, как правило, торможением процесса, тогда как преимущественная адсорбция анионов оказывает деполяризующее действие на электровосстановление комплексных частиц. Пересольватация ионов по мере увеличения содержания органического растворителя в его смесях с водой способствует увеличению размера электроактивных частиц и усилению адсорбционной активности анионов на кадмии, что также приводит к облегчению разряда. Максимальная

скорость процесса отмечена в зоне упорядочения структуры неводного растворителя, а наименьшая – в области микронеоднородности смеси.

Как уже упоминалось, ряд исследований посвящен электроосаждению металлов из водно-диметилформамидных электролитов [55-56, 58,68-69]. Как известно, ДМФА, растворяясь в воде, образует с ней довольно прочные соединения, что сообщает водно-диметилформамидным растворам своеобразные свойства. В растворах вода–ДМФА можно выделить 3 области: раствор ДМФА в воде, где в основном сохраняется структура воды (до ~4 моль/л); раствор воды в ДМФА, где вода находится в виде мономеров (выше 10 моль/л) и "средняя" область концентраций, где существует максимальный набор видов взаимодействий (упрочнение структуры ДМФА молекулами воды за счет водородного связывания и диполь-дипольного взаимодействия между полярными молекулами, возрастающего по мере увеличения числа мономерных молекул воды). В зонах наибольшей стабилизации структуры смешанного растворителя следует ожидать "высаливающего" действия последнего на компоненты раствора [70].

При малых концентрациях ДМФА основную роль в кинетике электровосстановления ионов металла (Cd) на положительно заряженной поверхности катода в присутствии поверхностно-неактивных некоординирующих анионов ( $\text{ClO}_4^-$ ) играет разряд ионов  $\text{Cd}^{2+}$  через пленку адсорбированных на электроде молекул органического растворителя [21]. В зонах стабилизации структуры смешанного растворителя его "высаливающее" действие на компоненты раствора приводит к уменьшению размера разряжающегося иона (раствор ДМФА в воде) и увеличению адсорбции сформировавшихся в растворе комплексных катионов с разнородными лигандами (раствор воды в ДМФА). При "средних" концентрациях ДМФА (зона комплексообразования) решающее влияние на скорость электровосстановления ионов оказывает участие молекул неводного растворителя в процессе пересольватации катионов, а анионов – в формировании адсорбционного слоя на поверхности Cd-катода.

Введение комплексообразующей добавки (салицилальанилин СА) [71] в водно-диметилформамидный электролит кадмирования сопровождается увеличением плотности тока обмена реакции разряда ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Последнее связано с формированием в объеме электролита и реакционном слое лабильных комплексных катионов с несимметричной координационной сферой из-за внедрения в нее молекул СА, а также способностью добавки выступать в роли мостикового лиганда при разряде ионов металла. "Высаливающее" действие смешанного растворителя в зоне максимальной стабилизации его структуры способствует росту поверхностной концентрации органической добавки.

В смесях воды с ДМСО вследствие сильных диполь-дипольных взаимодействий между молекулами заметно падает степень сольватации анионов перхлората и возрастает их поверхностная активность [22]. В зависимости от состава смешанного растворителя в качестве лигандов в комплексных соединениях разряжающихся ионов  $\text{Cd}^{2+}$  выступают либо молекулы ДМСО, либо анионы  $\text{ClO}_4^-$ . Формирование активированных комплексов  $\text{Cd}^{2+}$  с перхлорат-ионами в адсорбционном слое при  $c_{\text{ДМСО}} < 4$  моль/л сопровождается ускорением электродной реакции, тогда как комплексообразование с участием молекул ДМСО при  $c_{\text{ДМСО}} > 4$  моль/л приводит к торможению электровосстановления ионов кадмия в результате образования плотной адсорбционной пленки из катионных комплексов с органическими лигандами.

Таким образом, процессы структуро- и комплексообразования в смешанном растворителе в решающей степени определяют природу адсорбирующихся и восстанавливающихся на электроде частиц, что в свою очередь сказывается на качестве и свойствах формирующихся осадков. Развитие современных технологий повышает требования к электрохимическим покрытиям. Одним из способов улучшения качества и функциональности гальванических осадков является создание композиционных покрытий.

## 1.3 Композиционные электрохимические покрытия

### 1.3.1 Виды композиционных покрытий и их свойства

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из важных направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий сосаждаются дисперсные частицы различного размера и видов. Включаясь в покрытия, такие частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в машиностроении, приборостроении, при изготовлении медицинских инструментов и химической аппаратуры [72].

Металлической матрицей КЭП обычно служат никель, хром, медь, железо, цинк, олово, благородные металлы, а также сплавы, осаждаемые без наложения внешнего тока (Ni-P, Ni-B). В качестве дисперсной фазы в электролиты вводят твердые (иногда жидкие) частицы, размеры которых, как правило, не превышают 3-5 мкм, но в отдельных случаях составляют несколько десятков микрометров. Это могут быть оксиды ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ), бинарные соединения *d*-элементов ( $TiN$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrC$ ,  $WC$ ,  $Cr_2C_3$ ,  $MoS_2$ ), порошки металлов и неметаллов (Cr, Mo, W, Si, графит, алмаз), соли ( $BaSO_4$ ,  $CaF_2$ ), высокомолекулярные соединения (политетрафторэтилен, полифенилметилен и др.) [2,73-78].

Наибольшее распространение среди КЭП получили покрытия с никелевой матрицей [2,76-91]. Электролиты никелирования не всегда обладают высокой рассеивающей способностью и закрывают дефектные места на покрываемых поверхностях [79]. Осаждение композиционных покрытий является одним из решений этой проблемы. С никелем хорошо сосаждаются дисперсные частицы различной природы. Возможность их использования определяется размером, формой и способностью приобретать положительный



заряд [80-81]. Чем меньше размер и чем больше искажена кристаллическая решетка частиц, тем легче они захватываются неровностями поверхности металла. Включение в никелевое покрытие тугоплавких частиц карбидов, боридов, оксидов и других частиц приводит к увеличению их твердости и износостойкости. Модифицирование осадка никель-бор карбидом вольфрама лил фтористым кальцием повышает антифрикционные свойства системы [81]. В последние годы значительное внимание уделяется никелевым покрытиям, содержащим в качестве дисперсной фазы ультрадисперсные алмазы (наноалмазы) [82], фуллерен  $C_{60}$  [83] и фторопласт (тефлон) [77].

Ультрадисперсные алмазы (УДА) получают методом детонационного синтеза в замкнутом объеме [82,84]. Частицы УДА имеют размеры порядка 4-6 нм, овальную или сферическую форму, они обладают развитой поверхностью и высокой поверхностной энергией [85]. Для осаждения КЭП никель-УДА, в основном, используют классические серноокислые электролиты. Концентрация УДА в электролите может достигать до 30 г/л. Экспериментальные данные свидетельствуют о положительном влиянии УДА на качество никель-алмазных покрытий. Покрытия получаются мелкозернистыми, плотными и малопористыми [84]. Содержание наноалмазных частиц в осадках колеблется от 0.2 до 1.0 мас. % в зависимости от их типа и концентрации в электролите. Согласно данным [86] детали, покрытые КЭП никель-УДА, могут служить в 20 раз дольше деталей с чисто никелевым покрытием. Никель-алмазные КЭП применяют также для осуществления точечных контактов на очень малых поверхностях. В этом случае частицы алмаза, включенные в никелевое покрытие, как бы впрессовываются в контактной зоне. Следует отметить, что включение УДА в хромовые осадки от 0.3 до 1.0 мас. % также значительно повышает микротвердость покрытий, уменьшает коэффициент трения и износ [85].

Фуллерен  $C_{60}$ , имеющий замкнутую оболочку при ненасыщенности связей, способен легко и обратимо принимать электроны. Однако молекулы фуллеренов гидрофобны и растворимы только в неполярных растворителях.

Поэтому был разработан метод получения устойчивых водных дисперсий  $C_{60}$  без примесей органических растворителей [83]. Для получения КЭП суспензию фуллерена приливают к сернокислому электролиту никелирования [87-89]. Поляризационные кривые осаждения никеля и КЭП никель- $C_{60}$  показывают, что введение в электролит частиц фуллерена облегчает катодный процесс: КЭП выделяется при менее отрицательных значениях  $E$ , чем чисто никелевое покрытие, во всей изученной области потенциалов [88]. Фуллерен, будучи акцептором электронов, в растворе электролита склонен к приобретению отрицательного заряда. Это, в свою очередь, должно способствовать адсорбции на нем катионов никеля, так что в конечном итоге дисперсные частицы, двигаясь к катоду, встраиваются в кристаллическую решетку осадка, определяя его дальнейший рост. Анализ КЭП никель- $C_{60}$  методом вторично-ионной масс-спектрометрии показал наличие в них углерода и связей C-H [83,87-89]. Очевидно, в процессе электроосаждения, частицы фуллерена гидрируются катодно соразряжающимся водородом. Коэффициент трения скольжения КЭП никель- $C_{60}$  по сравнению с чистыми никелевыми осадками уменьшается с 0.34 до 0.1 [87].

Такие свойства КЭП, как твердость, электрическое сопротивление и стойкость против коррозионного воздействия зависят от состояния межкристаллитных границ между зернами дисперсной фазы и металлической матрицей. Высокой коррозионной стойкостью обладают неориентированные наноконпозиционные никелевые покрытия с частицами корунда [90]. Согласно данным [91], частицы  $Al_2O_3$ , включаясь в никелевую матрицу, экранируют ее поверхность и за счет этого тормозят коррозию. Аналогичный эффект наблюдается при использовании SiC в качестве дисперсной фазы. В [92] показано, что никелевые покрытия обладают очень высокой износостойкостью и твердостью, если в них включаются наноразмерные частицы SiC. Применение импульсного тока при осаждении КЭП никель-наноразмерный SiC позволяет повысить скорость встраивания дисперсных частиц в покрытия и снизить их внутренние напряжения [93]. Механизм включения SiC в матрицу никеля, а

следовательно, и скорость встраивания, при низких плотностях тока определяется адсорбцией, а при высоких - транспортом частиц второй фазы [94].

Перспективными материалами для катализаторов реакции выделения водорода являются сплавы никеля с фосфором. В работе [95] исследовано влияние состава и структуры электроосажденных никель-фосфорных покрытий на их каталитические свойства в реакции выделения водорода (РВВ). Установлено, что увеличение содержания неметаллического компонента в сплаве от 0.1 до 12.6 мас. % приводит к росту скорости РВВ, причем пленки покрытий, осажденных гальваностатическим способом, обладают более высокой активностью, чем полученные в потенциодинамическом режиме. Показано, что природа ускорения РВВ на сплавах в зависимости от состава различна: истинной каталитической активностью обладают лишь Ni-P-сплавы, содержащие до 6.5 мас. % неметалла, тогда как обогащенные фосфором покрытия увеличивают скорость реакции за счет существенного развития их поверхности.

Весьма перспективными являются покрытия, в которых в качестве дисперсной фазы выступают органические макромолекулы, образуя на поверхности осадка полимерные включения [77,96]. Использование принципа совместного электрофоретического осаждения полимеров и электрохимического выделения коллоидных металлов привело к созданию нового вида покрытий – металлополимерных. Они сочетают преимущества, присущие полимерам (высокие пластичность, коррозионная стойкость, антифрикционные свойства), электропроводностью, твердостью и термостойкостью, характерными для металлов.

### **1.3.2 Металлорганические покрытия как новый класс композиционных покрытий**

Применение электрических полей открывает широкие возможности для создания композиционных материалов и покрытий. Простота регулирования состава, структуры, а следовательно, и свойств металлополимеров позволяют использовать их в качестве эффективных антикоррозионных, антифрикционных, электропроводящих покрытий [97].

Металлополимеры могут быть получены различными методами при соблюдении основного условия их образования – формирования высокодисперсных частиц металлов и их сплавов в присутствии полимеров в условиях возникновения хемосорбционной связи между макромолекулами и поверхностью частиц металла.

Процесс электрофоретического осаждения дисперсий включает следующие стадии:

- зарядку полимерных частиц с помощью катионных ПАВ;
- транспортировку частиц дисперсной фазы из объема суспензии в приэлектродное пространство;
- коагуляцию частиц;
- прилипание частиц к электроду и включение в металлическую матрицу.

Принцип электролитического метода получения металлополимеров заключается в том, что катодные осадки металлов, полученные в присутствии ПАВ или полимеров, при диспергировании в углеводородных средах образуют устойчивые концентрированные золи [98]. Взаимодействие между дисперсными частицами и поверхностью металла сопровождается образованием химических соединений. Адсорбция полимера на поверхности катода, а также на формирующихся кристаллах металла приводит к повышению поляризации катода и, как правило, способствует образованию плотных мелкокристаллических осадков. Выделение металла осуществляется в условиях диффузионных затруднений проникновения ионов металла через

пленку органических молекул к электроду. Эффект блокировки частицами полимера поверхности полимера и частиц металла обуславливает появление особого вида поляризации – электрофоретической [99].

Характер диффузионных процессов и, следовательно, механизм формирования металлополимерных осадков определяется, главным образом, соотношением вкладов электрофоретического и электрохимического осаждения. Регулируя их путем изменения концентрации дисперсной фазы, заряда частиц и концентрации электролита, можно переходить от металлополимерных осадков к композиционным электрохимическим покрытиям с высоким содержанием металла [100]. Так, включение фторопласта (политетрафторэтилена) в медную матрицу покрытия может изменяться от 20 до 60 об. % в зависимости от технологического режима. Полученные меднофторопластовые покрытия обладают более низким коэффициентом трения и могут применяться в качестве антифрикционных.

В результате термического взаимодействия олигомеров и полимеров с поверхностью коллоидных частиц металлов образуются различные поверхностные соединения со связями разного типа [101]. В полимерах, содержащих группы с локально сосредоточенными зарядами, образуются ионные связи (полисульфидные каучуки) или связи ковалентного типа М-О-С (эпоксидные, полиэфирные олигомеры, полиэтилгидросилоксан). Полимеры, содержащие трехвалентный азот, например, акриловые олигомеры, способны вступать во взаимодействие с атомами на поверхности части металла с образованием координационных связей. Если полимеры содержат эфирные, сложноэфирные и гидроксильные группы (полиэфирные, фенолформальдегидные олигомеры, поливинилацетат), то возможно их взаимодействие с поверхностью с образованием диполь-дипольных, ион-дипольных и водородных связей.

Коррозионная стойкость металлополимерных покрытий тем выше, чем сильнее связь между функциональными группами олигомера и металла. Композиционные покрытия никель-фторопласт, так же как другие КЭП на

основе никеля, можно получать из сульфатно-хлоридных электролитов [102-103]. Молекула политетрафторэтилена (ПТФЭ) имеет форму спирали, образующей цилиндр с плотной внешней оболочкой из электроотрицательных атомов фтора [102]. Поэтому частицы ПТФЭ гидрофобны и склонны к коагуляции в объеме сульфатных растворов под действием аттракционных вандер-ваальсовых сил. Данную проблему отчасти можно решить при использовании комплексных электролитов, например, сульфаматных [96,103] или ацетатных [104], в которых адсорбционно-сольватный слой на частицах ПТФЭ блокирует процесс агрегации. Наиболее приемлемым для осаждения КЭП никель-фторопласт предложен [104] ацетатный электролит состава (моль/л):  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0.05,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 0.6,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 0.2. Покрытия, полученные из данного электролита, характеризуются равномерным распределением частиц ПТФЭ, они имеют на 25-30% более высокую коррозионную стойкость, а их трибологические характеристики улучшаются в 2-4 раза по сравнению с чистыми никелевыми осадками.

Наиболее широко изучены металлополимеры на основе поликапроамида и меди, полистирола и Pb, Cu, Ag, Mn, Bi, полученные различными методами [105-107]. Металлополимеры на основе полистирола и перечисленных металлов обладают повышенной термостойкостью и температурой размягчения. Метод получения металлополимеров в данном случае мало сказывается на их свойствах. Металлы по их способности улучшать физико-химические свойства и термостойкость аморфных полимеров располагаются в следующий ряд:  $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ag}$ . По мнению авторов [107], причина специфического влияния коллоидных металлов на свойства металлополимеров обусловлена разной величиной энергии связи мономеров или полимеров с поверхностью металла. Последняя определяется долей ковалентности, которую вносит металл в энергию связи полимер-металл.

В последние несколько десятилетий активно изучаются покрытия на основе проводящих полимеров (полипиррол, полианилин, поли-N-метиланилин и др.), которые могут использоваться в качестве конденсаторов, сенсоров,

анодов для топливных элементов, для защиты от коррозии железа, стали, цинка, алюминия, меди и других металлов [108-111]. Процесс электрополимеризации происходит при анодных потенциалах, поэтому существует проблема растворения положки при осаждении на активные металлы. Механизм электрополимеризации включает в себя несколько стадий, свойства полимерного слоя зависят от условий процесса: потенциала, плотности тока, температуры, природы аниона и растворителя. Установлено, что комбинированный слой, состоящий из нескольких полимеров, имеет более высокие защитные свойства по сравнению с индивидуальными пленками [112]. Также, следует отметить, что проводящие полимеры являются малотоксичными и могут стать хорошей альтернативой хромовых покрытий [113].

Преимущества антикоррозионных металлополимерных покрытий перед полимерными определяются тем, что защитные свойства полимеров дополняются протекторным или ингибирующим действием соответствующих металлов. Прочность и термостойкость металлополимерных покрытий, как правило, выше, чем полимерных. На основе электропроводящих металлополимерных композиций путем электроосаждения можно получать двухслойные защитно-декоративные покрытия [114].

Композиционные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наночастиц металлов перспективны для катализа важных электрохимических процессов (применение в топливных элементах, электроанализе, электрокатализе), для создания новых энергозапасующих (батареи, суперконденсаторы) и электрохромных устройств. Полимеры на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа (поли-[M(Schiff)]) [115] способны к обратимому электрохимическому окислению и восстановлению в широкой области потенциалов (до 3 В) и характеризуются высокой скоростью переноса заряда, уникальной термической стабильностью (до  $\sim 370$  °С) и высокими удельными значениями запасаемой энергии ( $\sim 330$  Дж/г полимера). Все эти свойства определяют широкие возможности применения указанных материалов в энергозапасующих системах, в частности,

в суперконденсаторах.

Таким образом, в настоящее время металлополимеры используются во многих отраслях промышленности в качестве антифрикционных, магнитных, электропроводящих материалов и катализаторов. Введение коллоидных металлов в полимеры, применяемые в качестве антифрикционных материалов, повышает их механическую прочность и износостойкость, уменьшает теплоотвод от поверхности покрытия. Широкое применение в различных узлах трения находят композиционные материалы на основе полиамидов, в основной полимерной цепи которых присутствуют амидные группы  $-\text{NH}-\text{CO}-$ , создающие сильные межмолекулярные связи. За счет этих связей повышаются: жесткость, твердость, стойкость к ударным нагрузкам, усталости и радиационная стойкость [116]. Перспективным в этом отношении является использование амидов, способных полимеризоваться под действием различных факторов [117].

## **1.4 Перспективы использования циклических лактамов при электроосаждении металлов**

### **1.4.1 Некоторые свойства циклических лактамов**

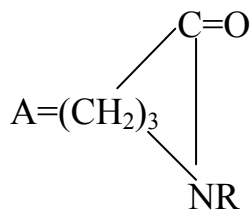
Лактам – циклический амид. Химические превращения лактамов могут происходить с раскрытием или без раскрытия цикла. К первой группе реакций относятся кислородный и щелочной гидролиз, взаимодействие с аминами и гидроксиламином, алкоголиз, полимеризация. Условия протекания этих реакций зависят от размера цикла, а также от количества и положения заместителей в нем. Полимеризация лактамов протекает под действием катализаторов катионного и анионного типов, легче всего полимеризуются семи- и девятичленные лактамы [118].

Возможность координации катионов тяжелых металлов молекулами лактамов подробно рассмотрена в работе [119]. В частности, перхлораты таких комплексов имеют общую формулу:





M = Cr(III), Al(III), Fe(III), Co(II), Mn(II),  
Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II);



$n = 2, 3; R = \text{H}, \text{CH}_3$

Соединения (1.7) легко образуются из исходных реагентов при нагревании до 40-160° С в среде растворителя (ТГФ, метанол, этанол) или в избытке исходного амида. Комплексы подобного типа чаще всего представляют собой кристаллические соединения, которые могут содержать кристаллизационную воду, взятую из растворителя или из окружающей среды. Данные соединения растворимы в воде и во многих органических растворителях.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что координация с лактамом (пирролидоном, капролактамом) осуществляется, как правило, по кислородному атому, о чем свидетельствует смещение частоты карбонильной группы на 30-40 см<sup>-1</sup> в низкочастотную область по сравнению со свободной молекулой. Атом азота гетероцикла не принимает участия в комплексообразовании, что можно объяснить наличием мезомерного эффекта, за счет которого электронная плотность на азоте снижается. Лактамы являются монодентатными лигандами. Найдено, что у всех изученных соединений координирован и анион.

Металлсодержащие комплексы лактамов играют важную роль в биологических процессах, а также находят применение в качестве фармакологических препаратов и эффективных средств защиты растений [119]. Новиков с сотр. исследовали сольватацию ионов различных металлов в чистом N-метилпирролидоне (МП) [120-121]. Для катионов *d*-элементов отмечается образование связи с растворителем со значительной долей ковалентности. В

частности, растворение галогенидов кадмия в МП, как и в других апротонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМСО и др.), приводит к образованию сольватоккомплексов, ацидокомплексов и неоднородных комплексов с различными лигандами:



Сольватация анионов протекает в значительно меньшей степени, чем катионов [122], что приводит к чрезвычайно высокой реакционной способности анионов в таких растворителях и смещению равновесия (1.8) в сторону образования ацидокомплекса. Вместе с тем, МП, как растворитель с высокой электронодонорной способностью (донорное число  $DN = 27.3$ ), относится к «жестким» основаниям и способствует разрушению ацидокомплекса. Поэтому в растворе иодида кадмия в МП при различных концентрациях раствора присутствуют различные ионные формы кадмия (в основном же преобладают комплексы переменного состава  $[\text{Cd}(\text{МП})_{m-n}\text{I}_n]^{2-n}$ ).

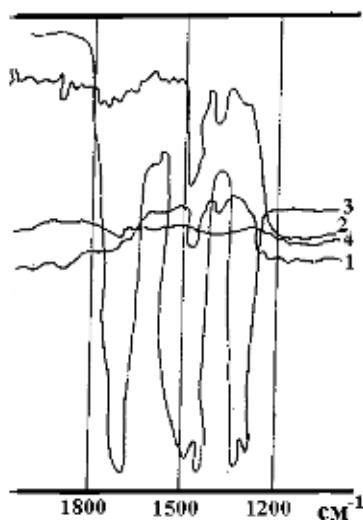
Известны работы, посвященные исследованию термодинамических свойств водных растворов N-метилпирролидона и его влияния на сетку Н-связей воды [123-124]. Выявлено, что МП, являясь типичным полифункциональным неэлектролитом, способен к образованию прочных водородных связей с водой за счет карбонильного атома кислорода группы  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  [123]. В соответствии с подходом [125] в системе вода-N-метилпирролидон можно выделить три концентрационные области, которые находят отражение на зависимостях квазитермодинамических характеристик вязкого течения исследуемой системы. В области составов  $0 < x < 0.4$  происходит изменение пространственной сетки водородных связей воды с последующим ее разрушением и образование ассоциатов вода-МП переменного состава. При  $x \sim 0.3$  м.д. зафиксировано максимальное количество гетероассоциатов состава  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В области составов  $0.4 < x < 0.8$  вода преимущественно диспергирована на отдельные мономерные молекулы и входит в состав гетероассоциатов  $2\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . В третьей концентрационной области состояние амида сходно с его состоянием в чистом

N-метилпирролидоне.

Благодаря высокой селективности и малой токсичности N-метилпирролидон применяется в качестве органического растворителя в производстве технических пластиков, сельскохозяйственных химических веществ, в электронной технике – в качестве очистителя для кремниевых изделий, вспомогательных средств при производстве печатных плат, в производстве высококачественных клеев, в качестве компонента для снятия красок и смазочных веществ, полиуретановых и полимерных остатков, а также в синтезе органических продуктов, фармацевтических препаратов и др. [126-127]. Другой циклический амид –  $\gamma$ -бутиролактон ( $\gamma$ -БЛ), являющийся апротонным растворителем с широким электрохимическим окном (от минус 1.7 до плюс 2.7 В), интенсивно используется для конструирования химических источников тока (ХИТ), в частности, литий-ионных аккумуляторов [128]. Капрон (поли- $\epsilon$ -капроамид) и другие полиамиды широко используются в узлах трения. Они могут эксплуатироваться при температуре от  $-40$  до  $+80^\circ\text{C}$  продолжительное время, а при  $t = 100\dots 120^\circ\text{C}$  – краткосрочно, обладают достаточно высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения (по стали без смазки  $f = 0.1\dots 0.2$ , со смазкой  $f = 0.05\dots 0.1$ ) [129]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения об электрохимическом поведении данных веществ, в частности, влиянии на кинетику катодных реакций, связанных с формированием металлических осадков.

### 1.4.2 Процессы, протекающие в объеме электролита и на электродной поверхности в присутствии лактамов

Соосаждение металла с мономером, способным к электрохимической полимеризации на электроде, приводит к формированию металлополимерных покрытий [130-131]. В работе [3] показана принципиальная возможность формирования металлополимерных покрытий электролизом растворов, содержащих сульфат никеля и добавку N-метилпирролидона (N-МП). Установлено, что зарастивание металлом органической компоненты раствора сопровождается электрохимическим иницированием полимеризации последней. Результатом является образование совершенно новой фазы на поверхности электрода, характеризующейся повышенной микротвердостью и коррозионной стойкостью.



**Рисунок 1.1** – ИК-спектры Ni-покрытий: 1 – из электролита с 15 г/л N-МП, термообработка 350° С, 15 мин,  $D_k = 20 \text{ А/дм}^2$ ; 2 – то же с 50 г/л N-МП без термообработки; 3 – чистый N-МП; 4 – из электролита без добавки.

Спектры МНПВО [132], представленные на рисунке 1.1, свидетельствуют, что в присутствии N-МП на электроде образуется совершенно новое органическое соединение с характерным спектром. В частности, в нем полностью отсутствуют валентные колебания С=О групп



покрытия.

В пользу предложенного в работе [3] механизма говорит характер изменения рН электролита. Исходный раствор имеет рН 4.0–4.25. В процессе электроосаждения в присутствии N-МП с увеличением  $D_k$  рН снижается до 1.5–2.0, когда возможно протекание реакций (1.9) – (1.11). Заращивание металлом органической компоненты раствора подтверждается эллипсометрическим исследованием образцов: у покрытий обнаружены значительно увеличенные параметры поляризационных углов  $\Delta$  и  $\Psi$ . Увеличение параметра  $\Psi$  на  $4^\circ 20'$  означает образование новой фазы на поверхности электрода. Фаза имеет значительную толщину, о чем свидетельствует увеличение параметра  $\Delta$  на  $7-8^\circ$ .

Сформированный на стали никелевый осадок в присутствии N-метилпирролидона обладает большей коррозионной стойкостью, о чем свидетельствует смещение в положительную область потенциала свободной коррозии покрытого образца более чем на 100 мВ.

В работе [134] предпринята попытка выяснить влияние концентрации мономера, на примере  $\epsilon$ -капролактама (КЛ), на скорость осаждения и свойства никель-полимерных покрытий. Введение КЛ в сульфатный электролит приводит к снижению скорости процесса электроосаждения никеля, величина которой зависит от объемной концентрации добавки  $c_L^0$ . Во всех случаях на электроде формировались матовые светло-серые практически беспористые осадки с хорошей адгезией к основе. Совместный анализ данных поляризационных и импедансных измерений позволил предположить, что при  $c_L^0 \leq 0.9$  моль/л разряд ионов  $Ni^{2+}$  осуществляется в основном через адсорбционную пленку на поверхности катода, плотность которой растет по мере увеличения  $c_L^0$ . Химический анализ образцов подтверждает включение органического компонента раствора в покрытие.

Исходя из механизма электрохимической полимеризации с участием молекул капролактама [135] и учитывая данные, полученные для аналогичных систем [3], предложен механизм гидролитического раскрытия цикла мономера с образованием аминокaproновой кислоты и её никелевых солей, которые при

восстановлении металла включаются в состав осадка. Об образовании совершенно новой фазы при соосаждении никеля и КЛ свидетельствуют измерения поверхностной проводимости покрытий. Так, проводимость никель-полимерного покрытия заметно выше чистого никелевого и имеет максимум при  $c_L^0 = 0.9$  моль/л, когда адсорбция КЛ на катоде и его содержание в Ni-покрытии наиболее значительны.

В дальнейшем исследовали влияние  $\epsilon$ -капролактама на кинетику выделения кадмия в широком диапазоне соотношений ( $z$ ) металл-добавка для иодидных и перхлоратных электролитов [136]. Анализ хронопотенциограмм показал, что токи обмена  $i_0$  реакции электровосстановления кадмия(II) в перхлоратном электролите растут по мере увеличения как концентрации разряжающихся катионов металла, так и концентрации мономера. Причиной деполаризующего действия  $\epsilon$ -капролактама может быть изменение локального  $\psi'$ -потенциала при адсорбции его молекул на электроде или образование в двойном слое промежуточных комплексов металла с добавкой, которая является мостиковым лигандом и обеспечивает ускоренный перенос электронов. По мере перехода от электролита с большим избытком добавки ( $z = 0.01$ ) к раствору с избытком разряжающихся ионов металла ( $z = 100$ ) в кинетике процесса электровосстановления кадмия(II) заметно возрастает роль промежуточных комплексов металла с адсорбированными молекулами КЛ, о чем свидетельствует снижение критерия Семерано с 0.36 до значений, близких к нулю.

При замене поверхностно-неактивных анионов перхлората анионами иодида скорость процесса электровосстановления кадмия(II) возрастает ( $i_0 = 1.7$  против  $0.7$  мА/см<sup>2</sup>). По мнению авторов, это может быть обусловлено облегчением переноса электронов через ионы  $\Gamma$  (при значительном избытке анионов  $\Gamma$ ). Однако введение  $\epsilon$ -капролактама в иодидный электролит сопровождается снижением скорости электродной реакции, нарастающим по мере уменьшения  $z$ . По-видимому, в присутствии иодид-ионов на Cd формируется плотный адсорбционный слой из молекул добавки и анионов  $\Gamma$  в

результате чего эффект блокирования поверхности катода перекрывает  $\psi'$ -эффект, связанный с адсорбцией восстанавливающихся на электроде частиц.

Поскольку наибольшее торможение процесса выделения кадмия наблюдалось в иодидных электролитах с большим избытком  $\epsilon$ -капролактама ( $z=0.01$ ), авторы считают, что подобный электролит представляется перспективным в плане получения качественных кадмийорганических покрытий. В условиях стационарного электролиза при  $z=0.01$  на стальном катоде формировались мелкокристаллические полублестящие осадки кадмия с высокой адгезией к основе. По данным химического анализа, содержание органической компоненты в Cd-покрытии составило 17 мас. %. Рассеивающая способность иодидного электролита возросла до 58.4% против 23% в растворе, не содержащем  $\epsilon$ -капролактама.

Таким образом, в зависимости от природы аниона и соотношения металл-добавка  $\epsilon$ -капролактама выступает или в роли мостикового лиганда, способствующего ускорению электродной реакции, или же эффективного ингибитора процесса электроосаждения кадмия. В последнем случае на катоде формируются равномерные эластичные металлорганические покрытия.

Были проведены исследования [137] по влиянию состава водно-этанольного растворителя на кинетику осаждения и износостойкость кадмий-полимерных покрытий, формируемых в перхлоратных электролитах в присутствии  $\epsilon$ -капролактама в широком интервале концентраций.

Ранее [138] было показано, что зависимость токов обмена  $i_0$  реакции электровосстановления ионов  $\text{Cd}^{2+}$  от состава водно-этанольного растворителя  $x_2$  носит немонотонный характер с экстремумами в зонах стабилизации структуры воды ( $x_2 < 0.3$ ), микронеоднородности состава смешанного растворителя ( $0.3 < x_2 < 0.7$ ) и стабилизации структуры спирта ( $x_2 > 0.7$ ). По данным [137] введение КЛ сопровождается ускорением электродной реакции как в вводном электролите, так и в зонах стабилизации ( $x_2 = 0.17$ ) и «разрыхления» структуры ( $x_2 = 0.32$ ) смешанного растворителя и ее



замедлением в области высоких концентраций неводного компонента смеси ( $x_2 = 0.94$ ). Тогда как увеличение объемной концентрации лактама во всем изученном интервале  $x_2$  приводит к росту  $i_0$  и уменьшению  $K_{эф}$ .

Варьирование состава водно-этанольного растворителя и концентрации  $\epsilon$ -капролактама существенно сказывается не только на кинетике и механизме осаждения, но и свойствах кадмийорганических покрытий. В зоне стабилизации структуры воды ( $x_2 = 0.17$ ) при  $c_L^0 = 1$  моль/л коэффициент трения  $f_{тр}$  покрытия снижается в 4 раза, а время сопротивления износу  $t$  увеличивается в 3.5 раза по сравнению с покрытием из чистого металла. При переходе в зону стабилизации структуры спирта ( $x_2 = 0.94$ ) величина  $f_{тр}$  несколько возрастает, а ресурс работы покрытия снижается, оставаясь, однако, заметно выше, чем у кадмиевых покрытий. Наибольшей износостойкостью обладают кадмий-полимерные покрытия, сформированные в электролитах на основе смесей с  $x_2 = 0.32$  (зона максимальной микронеоднородности водно-этанольного растворителя). В условиях совместной адсорбции на электроде молекул КЛ и неводного компонента смеси  $f_{тр}$  снижается более чем в 5 раз, а  $t$  увеличивается в 4.7 раза по сравнению с покрытием из чистого кадмия.

Переход от Cd к Cu сопровождается существенным изменением характера влияния  $\epsilon$ -капролактама на процесс электроосаждения металлополимерных покрытий [139-140]. Вне зависимости от природы аниона с увеличением объемной концентрации КЛ  $c_L^0$  в интервале от  $10^{-4}$  до 1.0 моль/л скорость процесса снижается, а ингибирующая эффективность добавки, оцененная величиной  $K_{эф} = i_0^0 / i_0^u$  (где  $i_0^0$  и  $i_0^u$  – токи обмена в электролите без добавки и с добавкой соответственно), как правило, растет. Исключение составляет хлоридный электролит при  $c_L^0 = 10^{-4}$  моль/л, в котором КЛ выступает как деполяризатор электродной реакции. В условиях стационарного электролиза при соотношении металл-добавка 1:100 на Cu-катоде формируются мелкокристаллические полублестящие осадки меди с высокой адгезией к основе [139]. Содержание органической компоненты в Cu-покрытии, по данным химического анализа, составило 11 вес. % ( $c_L^S$ ). Измерение

микротвердости показало, что эластичность покрытий возрастает почти в 2 раза по сравнению с полученными из электролита без добавки. Рассеивающая способность возрастает до 73% против 36% в хлоридном и 46% в ингибированном перхлоратном электролитах.

В сульфатном электролите меднения с увеличением объемной концентрации лактама увеличивается степень заполнения поверхности катода молекулами добавки [140]. Зависимость микротвердости покрытий  $H$  от  $c_L^o$  носит более сложный характер: при введении  $\epsilon$ -капролактама в электролит величина  $H$  резко возрастает, достигает максимальных значений при  $c_L^s < 5$  вес. %, в дальнейшем снижается и при  $c_L^s \sim 17$  вес. % становится соизмеримой с микротвердостью покрытий, сформированных в электролите без добавки. Оценка адгезионных свойств и внешнего вида показала, что по мере увеличения  $c_L^s$  возрастает эластичность и появляется блеск покрытий. Включение КЛ в медные покрытия приводит к существенному улучшению их трибологических характеристик. Коэффициент трения латунных поверхностей с металлоорганическим покрытием уменьшается в 2 раза, по сравнению покрытием из чистой меди [141].

Таким образом, металлоорганические покрытия, полученные в присутствии циклических лактамов, обладают улучшенными характеристиками по сравнению с чисто металлическими и являются перспективными антифрикционными и защитными покрытиями. Варьирование концентрации  $\epsilon$ -капролактама и природы аниона позволяет регулировать состав и свойства металлоорганических покрытий. Но механизм действия циклических лактамов на кинетику электроосаждения и качество катодных отложений из сульфатных систем, широко применяемых на практике, остается малоизученным. Также в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии  $N$ -метилпирролидона на скорость и механизм электровосстановления ионов различных металлов и его способности к комплексообразованию и адсорбции на электродной поверхности.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования для стационарного электролиза использовали сульфатные электролиты (моль/л):

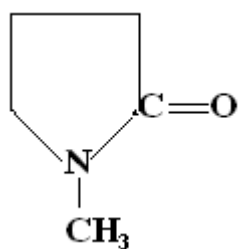
а)  $\text{CuSO}_4 - 0.8$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$ ;

б)  $\text{NiSO}_4 - 1$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0.5$ ;

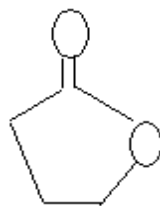
в)  $\text{CdSO}_4 - 0.5$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0.2$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 0.07$ .

Для хронопотенциометрических измерений использовали сульфатные электролиты, содержащие 0.01 моль/л  $\text{CdSO}_4 + 0.1$  моль/л  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; 0.01 моль/л  $\text{CuSO}_4 + 0.5$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В методе импеданса фоновыми электролитами служили 0.1 М растворы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

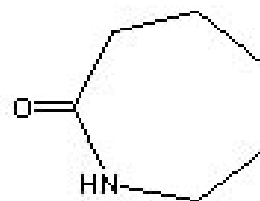
В качестве органических компонентов раствора применяли N-метилпирролидон (N-метил- $\gamma$ -бутиролактам) (2.1),  $\gamma$ -бутиролактон (лактон  $\gamma$ -оксимасляной кислоты) (2.2),  $\epsilon$ -капролактам (2.3), структурные формулы которых представлены ниже:



(2.1)



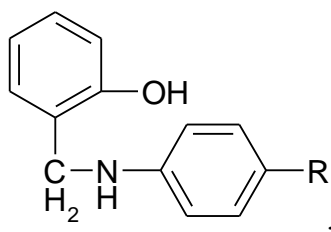
(2.2)



(2.3)

Лактамы вводили в концентрациях от  $10^{-5}$  до 2.5 моль/л.

В качестве добавок ПАВ использовали N-(2'-гидроксибензил)анилин (2.4) и его производные в концентрации  $10^{-3}$  моль/л.



, где  $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$

(2.4)

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Метод стационарного электролиза

Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при комнатной температуре в электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2 с коаксиальным расположением электродов. Фоновые электролиты подвергали предэлектролизу для удаления электрохимически активных примесей. В качестве катодов использовали электролитическую медь, никель, сталь С-45. В качестве анодов – медь марки МБ, кадмий Кд-о, никель. Площадь катода  $2 \text{ см}^2$ , анода –  $10 \text{ см}^2$ . Никелевый катод травили в концентрированной соляной кислоте при нагревании, медный – в разбавленной (1:1)  $\text{HNO}_3$ , электроды промывали дистиллированной водой, обезжиривали ацетоном, высушивали.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод (х.с.э.). Фазово-диффузионный скачек потенциала устраняли по методу [142]. Время электролиза 15 минут. Рабочую плотность тока задавали источником питания УИП-2, силу тока в цепи регистрировали миллиамперметром М-253. Потенциал рабочего электрода фиксировали цифровым вольтметром В7-35.

Скорость осаждения металлов определяли гравиметрически путем взвешивания электрода на аналитических весах ЛВ 210-А до и после опыта с последующим пересчетом на токовые единицы по формуле (2.5):

$$i = \frac{\Delta m \cdot n \cdot 26,8 \cdot 10^3}{\tau \cdot S \cdot A} \quad (\text{мА/см}^2), \quad (2.5)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы катода, г;

$n$  – валентность осаждаемого металла;

$\tau$  – время, час;

$S$  – площадь электрода,  $\text{см}^2$ ;

$A$  – атомный вес.

Толщину покрытия рассчитывали по формуле (2.6):

$$\delta_{cp} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{s \cdot d} \quad (\text{мкм}), \quad (2.6)$$

где  $d$  – плотность осаждаемого металла;  $d(\text{Ni}) = 8.9 \text{ г/см}^3$ ,  $d(\text{Cu}) = 8.93 \text{ г/см}^3$ ,  $d(\text{Cd}) = 8.64 \text{ г/см}^3$ .

Выход по току рассчитывали по формуле (2.7):

$$BT = \frac{i}{D_k}, \quad (2.7)$$

где  $D_k$  – плотность поляризующего тока,  $\text{мА/см}^2$ .

Эффективность добавки оценивали по величине коэффициента эффективности:

$$K_{эф} = \frac{i_0^o}{i_0^u}, \quad (2.8)$$

где  $i_0^o$  и  $i_0^u$  – токи обмена в чистом электролите и содержащем добавку соответственно.

### 2.2.2 Хронопотенциметрия

Хронопотенциограммы (ХПГ) снимали на платиновом электроде площадью  $1 \text{ см}^2$  при  $T = 293 \text{ К}$ . Перед каждым опытом электрод обезжиривали ацетоном, промывали в дистиллированной воде, высушивали и затем в течение 10 минут покрывали исследуемым металлом из стандартных электролитов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 200 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/л (при плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$ );  $\text{CdSO}_4$  – 60 г/л;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 30 г/л;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – 25 г/л (при плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$ ). Измерения проводили в трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейке, анодами служили медная и кадмиевая пластины. После опыта покрытия стравливали в разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1).

Для изучения переходного времени применяли схему [143]. В качестве регистрирующего прибора использовали запоминающий осциллограф НРS10, с помощью которого записывали  $E, \tau$  – кривые при включении импульса тока

величиной от 2 до 7 мА/см<sup>2</sup>. Источником постоянного тока служил УИП-2, силу тока фиксировали при помощи миллиамперметра М-256. Постоянство поляризующего тока достигали включением последовательно с трехэлектродной электрохимической ячейкой большого омического сопротивления (10 кОм). При измерениях капилляр Лuggина подводили вплотную к катоду.

Кислород из раствора удаляли, пропуская через него электролитический водород в течение 20 минут. Электрод выдерживали 1 минуту в стационарных условиях, фиксировали бестоковый потенциал ( $E_{ст}$ ) и потенциал электрода под током в начальный момент времени ( $E_H$ ). Осциллограммы в одном и том же растворе и при одной и той же плотности тока снимали не менее трех раз. Из ХПГ по методу Делахея [144] определяли переходное время  $\tau$ . Расчет токов обмена  $i_0$  и коэффициентов переноса  $\alpha$  осуществляли по уравнению замедленного разряда:

$$\Delta E_H = \frac{2.3RT}{\alpha z F} \lg z F K_s c_0 - \frac{2.3RT}{\alpha z F} \lg i, \quad (2.9)$$

где  $\Delta E_H$  – начальная катодная поляризация, определяемая из  $E, \tau$ -кривых путем экстраполяции значений потенциала на  $\tau = 0$ . Остальные величины имеют общепринятые значения.

Для получения информации о механизме электровосстановления разряжающихся частиц исходили из следующих схем [145-146]:

1) Сначала восстанавливаются адсорбированные вещества, а затем диффундирующие из объёма (механизм «сначала адсорбат»):

$$i \tau = z F \Gamma + \frac{z^2 F^2 \pi c_0 D}{4 i} \quad (2.10)$$

2) Сначала восстанавливается диффундирующее вещество, затем адсорбат (механизм «адсорбат потом»):



$$(2.11)$$

3) Отношение скоростей восстановления адсорбированного заранее и диффундирующего из объема раствора вещества не зависят от времени:

$$\frac{it_1 z F \Gamma_1}{c_1} = \frac{it_2 z F \Gamma_2}{c_2} \quad (2.12)$$

4) Поверхностная концентрация адсорбата и приэлектродная концентрация диффундирующего из объема раствора вещества связаны линейной изотермой при  $c(D\tau)^{1/2} \gg \Gamma$ :

$$\frac{\Gamma}{c} = \frac{D\tau}{\alpha} \quad (2.13)$$

Величину Гиббсовой адсорбции электроактивных комплексов ( $\Gamma$ ) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = (a \cdot 10^{-3}) / (z \cdot F) \text{ моль/см}^2, \quad (2.14)$$

где  $a$  – отрезок, отсекаемый  $it, \tau^{1/2}$ -прямой на оси ординат при  $\tau^{1/2} = 0$ ;

$z$  – заряд иона меди (кадмия);

$F$  – число Фарадея, равное  $9.65 \cdot 10^4$  Кл/моль.

### 2.2.3 Определение адсорбции органических веществ методом импеданса

Емкость и сопротивление электродов регистрировали с помощью моста переменного тока Р-5021 по последовательной схеме замещения при 1000 Гц и  $T = 293$  К, с последующим пересчетом на параллельную схему при линейном изменении потенциала от -1.1 до -0.2 В (х.с.э.) для никелевого электрода, от -0.7 до -0.1 В для медного электрода и от -1.3 до -0.8 В – для кадмиевого. Потенциал задавали катодным вольтметром ВК7-9. Поляризующий ток отбирали от стабилизированного источника питания УИП-2. Использовали трехэлектродную термостатированную ячейку с разделенным катодным и анодным пространством. Противоеlectродом в цепи переменного тока служил цилиндр из платины, в цепи постоянного тока – никелевый, медный и

кадмиевый электроды. Рабочие электроды – никелевая проволока диаметром 0.1 см, медная проволока площадью 0.65 см<sup>2</sup>, кадмиевая проволока площадью 0.365 см<sup>2</sup>, запресованные в тефлон. Перед каждым опытом раствор в течении 20 минут насыщали электролитическим водородом.

Никелевый электрод перед измерением полировали в течении 10 секунд в растворе, содержащем (мл):

HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.4$  г/см<sup>3</sup>) – 30

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $d = 1.84$  г/см<sup>3</sup>) – 10

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $d = 1.84$  г/см<sup>3</sup>) – 10

CH<sub>3</sub>COOH ( $d = 1.065$  г/см<sup>3</sup>) – 50.

Медный электрод полировали в растворе следующего состава (г/л):

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 40

HNO<sub>3</sub> – 20

CH<sub>3</sub>COOH – 40.

Кадмиевый электрод перед опытом травили в горячей концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до ровного серого матового цвета, промывали и химически полировали в смеси CH<sub>3</sub>COOH и HNO<sub>3</sub> (1:1) 1-2 мин. до появления блеска. Затем электроды промывали и высушивали. Каждый опыт проводили не менее двух раз. Пересчет емкости на параллельную схему проводили по формуле (2.15):

$$C_n = \frac{C}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot (R - R_0)^2} \text{ (мкФ)}, \quad (2.15)$$

где  $C$  – измеряемая емкость, Ф;

$R$  – сопротивление, Ом;

$R_0$  – сопротивление без тока, измеренное при  $f = 20$  кГц

$$R = 1 \cdot 1000 / G; \text{ (Ом)} \quad (2.16)$$

где  $G$  – измеренная проводимость раствора,  $mSm$ ;

$\omega$  – угловая частота переменного тока, Гц;

$\omega = 2\pi f$ , где  $f$  – линейная частота переменного тока, Гц.



### 2.2.4 Метод циклической вольтамперометрии

Вольтамперометрические измерения выполняли на потенциостате РА2, кривые ток-потенциал регистрировали двухкоординатным самописцем ЛКД-4 при скоростях наложения потенциала 20, 50, 100, 200, 500 мВ/с. При регистрации вольтамперограмм в дифференциальном импульсном режиме скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с, амплитуда модуляционного напряжения – 12.5 мВ. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку с рабочим объемом 2 мл. В качестве рабочего электрода использовали стационарный стеклографитовый электрод диаметром 2 мм. Электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный. Вспомогательным электродом служила вольфрамовая проволока диаметром 1мм. Перед каждым опытом электролит в течение 10 мин продували очищенным аргоном. После снятия каждого цикла рабочий электрод промывали в ацетоне и зачищали его поверхность замшей, затем вновь регистрировали вольтамперограммы. Во всех опытах в качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен (потенциал пары  $Fc / Fc^+ - 0.45V$  по НКЭ).

Обратимость процесса в методе ЦВА определяли по отношению тока анодного и катодного пиков (при полной обратимости это соотношение равно единице), а также по разности потенциалов анодного и катодного пиков (для обратимого процесса  $\Delta E_{ак} = 58$  мВ) [147].

По тангенсу наклона прямой в координатах  $\lg (i_p - i_{пр}) - \lg v$ , где  $i_p$  – ток пика,  $i_{пр}$  – предельный ток, определяли коэффициент Семерано  $X$  [148]. Если  $X = 0.5$ , то на электроде идет разряд ионов металла, диффундирующих к поверхности из объема раствора;  $X > 0.5$  – в разряде участвуют адсорбированные частицы;  $X < 0.5$  – процесс идет с кинетическим контролем (разряду предшествует диссоциация комплексных ионов).

### 2.2.5 Методика анализа изменения бестоковых потенциалов

Для предварительной оценки комплексообразования в изученных растворах применяли метод анализа изменения бестоковых потенциалов кадмиевого и медного электродов при варьировании концентрации компонентов электролита [149]. Для этого готовили серии растворов:

1. Для кадмия:

а)  $\text{CdSO}_4$   $10^{-1}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$  моль/л;

б)  $\text{CdSO}_4$   $10^{-1}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$  моль/л каждый с добавкой N-МП  $10^{-2}$  моль/л;

в)  $\text{CdSO}_4$   $10^{-4}$  моль/л, с добавкой N-МП  $10^{-2}$ ;  $10^{-2,3}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-3,3}$  моль/л.

2. Для меди:

а)  $\text{CuSO}_4$   $10^{-1}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$  моль/л;

б)  $\text{CuSO}_4$   $10^{-1}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$  моль/л каждый с добавкой N-МП  $10^{-2}$  моль/л.

в)  $\text{CuSO}_4$   $10^{-4}$  моль/л, с добавкой N-МП  $10^{-2}$ ;  $10^{-2,3}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-3,3}$  моль/л.

Потенциал рабочего электрода фиксировали катодным вольтметром В7-35, с выдержкой  $\tau = 5$  мин. Перед измерением кадмиевый (медный) электрод зачищали наждачной бумагой, травили в разбавленном (1:3) растворе азотной кислоты, и обезжиривался ацетоном. Опыты проводили не менее трех раз. Результаты эксперимента усреднили.

### 2.2.6 Метод компьютерного моделирования<sup>1</sup>

Молекулярные геометрии стационарных точек на поверхности основного состояния исследуемых молекулярных систем были оптимизированы в рамках теории функционала плотности (DFT) [150] с использованием гибридного функционала B3LYP [151].

<sup>1</sup> Расчеты комплексов выполнены совместно с к.х.н., с.н.с. НИИФОХ ЮФУ Дороганом И.В.

В расчетах комплексов использовался гибридный функционал B3PW91, включающий трехпараметрический обменный функционал Беке (B3) [151] и нелокальный корреляционный функционал Perdew/Wang 91 (PW91) [152]. В комплексах Cd (II) базисный набор включал псевдопотенциальный базис SDD для атома металла и расширенный базис 6-311+G\* для остальных атомов [153]. Включение диффузных и поляризационных функций в базисный набор дало возможность более точно определить структурные и энергетические параметры комплексов.

Поскольку катион Cu(II) имеет электронную конфигурацию дублета, его комплексы исследовались в рамках неограниченного по спину DFT метода UB3PW91 в базисе 6-311+G\*. Для оценки возможности раскрытия цикла метилпирролидона с возможным образованием полимерных структур были проведены B3LYP/6-311++G\*\* расчеты реакции гидролиза этого соединения. Две молекулы воды из первой координационной сферы были включены в расчет в явном виде.

Поиск переходных состояний осуществлялся методом синхронного транзита (QST3) [154]. Природа стационарных точек устанавливалась на основании данных расчета частот нормальных колебаний (матрицы силовых постоянных). Учет влияния растворителя проводился в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [155]. Диэлектрическая проницаемость среды соответствовала характеристике воды ( $\epsilon = 78.5$ ).

Все расчеты были проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN03, для визуализации и обработки результатов применялась программа ChemCraft 1.95.

## **2.2.7 Аналитические методы определения металлов в покрытиях**

### **2.2.7.1 Определение никеля**

Покрытия получали на платиновом катоде площадью 1 см<sup>2</sup>, в фоновом электролите и электролитах с добавкой N-метилпирролидона переменного

состава, при плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$ , продолжительность электролиза 1 час. Затем полученный осадок растворяли в  $\text{HNO}_3$  (1:1), взятую в количестве 10 мл и упаривали до 1 – 2 мл. Остаток переносили в колбу на 250 мл, добавляли 50 мл воды, 10 мл буферной смеси (5 г хлористого аммония и 25 мл 25%-ного аммиака в 250 мл раствора), мурексида на кончике скальпеля и титровали 0,05 н раствором трилона-Б до перехода желтой окраски в ярко-фиолетовую [156].

Содержание никеля определяли по формуле:

$$Ni = a \cdot T_{Ni} \cdot 100 / n, \% , \text{ где} \quad (2.17)$$

$n$  – количество Ni-навески, г (определяют по разности до и после электролиза);

$a$  – количество трилона-Б, пошедшего на титрование, мл;

$T_{Ni}$  – титр 0.002935 для 0.05 н трилона-Б.

#### 2.2.7.2 Определение кадмия

Методика определения кадмия описана в [157]. Рабочим электродом служила Pt-пластина площадью  $1 \text{ cm}^2$ , на которую наносили слой кадмия при плотности тока  $15 \text{ mA/cm}^2$ . Полученный осадок растворяли в 1 мл раствора  $\text{HNO}_3$  (1:1), который затем переносили в колбу на 250 мл, прибавляли 5-6 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 25 мл 4% раствора NaF, 50мл воды и кипятили в течении 15 минут. Затем к охлажденному раствору добавляли точно отмеренное количество 0.1 н раствора трилона Б (10 мл), индикатора хромогена черного и 10-15 мл аммиачного буферного раствора до синего окрашивания и оттитровывали избыток трилона Б 0.1 н раствором  $\text{ZnSO}_4$ .

Содержание кадмия рассчитывали по формуле (2.18):

$$\frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \mathcal{E}_{Cd}}{1000}, \quad (2.18)$$

где  $C_1$  – концентрация трилона Б;  $V_1$  – точное количество трилона Б;

$C_2$  – концентрация  $\text{ZnSO}_4$ ;  $V_2$  – точное количество  $\text{ZnSO}_4$ , пошедшее на титрование;  $\mathcal{E}_{Cd}$  – эквивалентная масса кадмия.

## 2.2.8 Методика исследования трибологических свойств покрытий<sup>2</sup>

Трибологические свойства покрытий исследовались с помощью комплекса Т-11 (High temperature pin-on-disk testing machine/Poland) (рис. 2.1). Комплекс включает в себя машину трения, трансдюсеры, прибор управления ВТ-5, цифровой усилитель Spider-8, персональный компьютер со специальной программой «Script». Конструкция прибора позволяет измерять, воспроизводить на экране монитора, записывать и распечатывать данные силы трения, линейного износа, температуры образца, времени проведения эксперимента, число оборотов и скорость оборотов привода мотора.

Исследования триботехнических характеристик проводили при постоянной нагрузке  $P = 5$  Н и скорости относительного скольжения  $V = 0.1$  м/с в режиме сухого трения или трения без смазки ( $T = 293$  К). Пара трения прибора Т-11 состоит из вращающегося дискового образца (сталь С-45) диаметром  $d = 25$  мм и одного неподвижного пальца  $d = 4$  мм (сталь Р<sub>9К9</sub>-режущая), прижимающегося с заданной силой к диску.

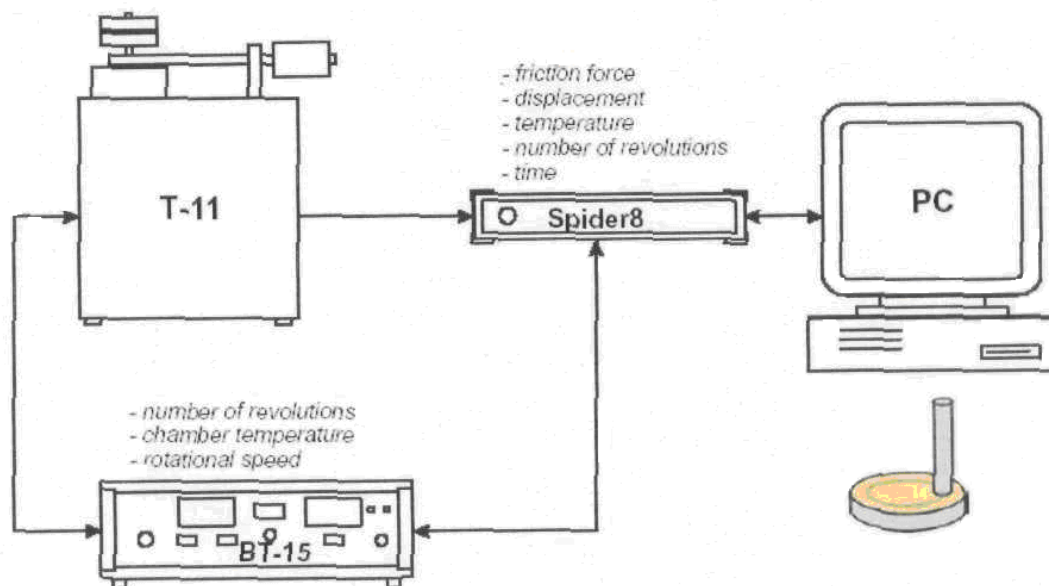


Рисунок – 2.1 Схема устройства трибологического комплекса Т-11

<sup>2</sup> Выполнены на кафедре химии ДГТУ

### 2.2.9 Методы исследования микроструктуры поверхности покрытий

Исследования наноразмерных структур проводились с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 (NT-MDT) в прерывисто-контактном режиме, а также растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6390LA<sup>3</sup>. Изображения во вторичных электронах (ВЭ) получены с различным увеличением при нормальном падении раstra на поверхность образца. Условия регистрации сигнала в РЭМ, формирующего изображение в ВЭ-контрасте, в значительной степени приводят к результату, сходному с обычной монохромной фотографией объекта, освещенного точечным источником видимого света. При этом большая глубина резкости в РЭМ позволяет эффективно изучать объекты с развитой поверхностью и сложным микрорельефом, т. е. имеющие существенно различную глубину расположения содержательно важных деталей поверхности [158].

Статистическая надежность результатов обеспечивалась следующим образом. Для каждого образца растровые снимки сделаны в нескольких произвольно выбранных точках поверхности с тремя значениями увеличения: 1200, 3000, 5500. Для оценки погрешности определения гетерогенных участков анализировали 4-5 микрофотографий, полученных для различных участков поверхности. Процедуру обработки каждой микрофотографии в разных местах повторяли 8-10 раз. Результаты, полученные на разных участках, сравнивались между собой и усреднялись. Минимальное значение дисперсии определяло наименьший разброс экспериментальных данных, что позволяло выбрать наилучшее из вышеназванных увеличений. Статистическая обработка показала, что относительное стандартное отклонение находилось в интервале 0.02-0.07.

---

<sup>3</sup> Изучение поверхности с помощью растрового электронного микроскопа проводилось на физическом факультете ЮФУ под руководством к.ф.н. Мазурицкого М.И.

### 2.2.10 Наноиндентирование<sup>4</sup>

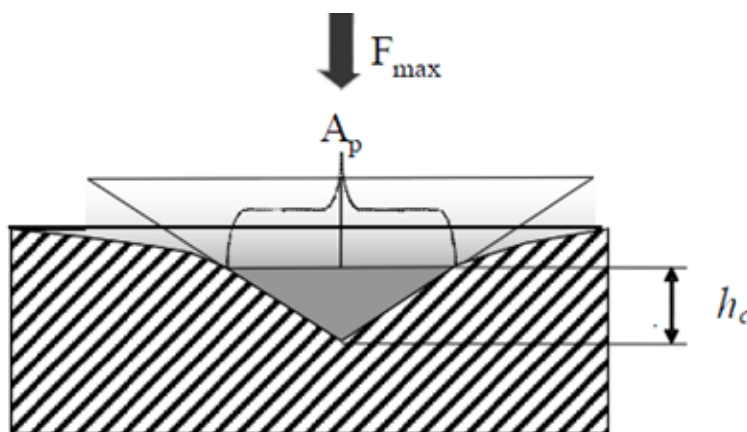
Микротвердость определяли делением приложенной к алмазному наконечнику нормальной нагрузки на условную площадь боковой поверхности отпечатка, соответствующую его измеренной глубине.

Глубина внедрения индентора в установке «Nanotest 600» фирмы «MicroMaterials» колеблется от нескольких десятков нанометров (модуль NT) до нескольких микрон (модуль MT), ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78). При незначительных размерах отпечатка, определение его размеров является сложным и неинформативным в связи с большой погрешностью, поэтому измерения рекомендуется производить методом невосстановленного отпечатка (рис. 2.2).

Численное значение микротвердости определяли по формуле (2.19).

$$H_{IT} = \frac{F}{23.96 * h_c^2} [\text{ГПа}], \quad (2.19)$$

где  $F$  – нагрузка, Н;  $h_c^2$  – глубина контакта индентора с образцом, мм.



**Рисунок – 2.2** Схема определения твердости индентированием  $H_{IT}$ :  $F_{max}$  – максимальная нагрузка индентирования, Н;  $A_p$  – площадь проекции контакта индентора с материалом, мм<sup>2</sup>;  $h_c$  – глубина контакта индентора с материалом, мм.

<sup>4</sup> Исследования поверхностей методом наноиндентирования выполнены на оборудовании Межрегионального ресурсного центра ДГТУ, под руководством директора центра доцента кафедры «химия» ДГТУ, к.х.н. Кужарова А.А.

### 2.2.11 Рентгеноспектральные исследования<sup>5</sup>

Эмиссионные рентгеновские спектры получены на рентгеновском спектрометре СПАРК-1-2М с кристаллом LiF(200), изогнутым по методу Иоганссона. Шесть групп образцов, содержащих металлические покрытия разной толщины, исследованы методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Интенсивности  $CuK\alpha$  – и  $NiK\alpha$  – флуоресценции измерены для металлоорганических пленок, содержащих частицы меди на поверхности никеля, а также для массивных образцов меди и никеля. В каждом случае спектры усреднялись по 5-7-ми измерениям. Полученные кривые аппроксимировались гауссовыми функциями, что позволяло находить площадь под кривой, которая служила количественной оценкой соответствующей интенсивности флуоресценции.

Экспериментальные условия измерений: напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, что соответствует максимуму интенсивности тормозного излучения  $\lambda_0 = 0.46 \text{ \AA}$ . При расчетах в качестве эффективной длины волны первичного излучения, возбуждающего медьорганическую пленку принята длина волны  $\lambda_1 = 1.27 \text{ \AA}$ .

Коэффициенты объемной упаковки  $\eta$  медных осадков рассчитывались по отношению плотности пористой пленки к плотности металлической меди [159,160]. При рентгеноспектральных исследованиях металлоорганические покрытия представляли собой бинарный состав, содержащий металл (медь) и органические внедрения. Так как органические молекулы мало ослабляют коротковолновое рентгеновское излучение, в данной работе эти частицы рассматривались как пустоты.

Отношение интенсивностей  $CuK\alpha$  – флуоресценции, возбуждаемой в тонкой пленке и в массивном образце, определяется выражением:

---

<sup>5</sup> Рентгеноспектральные исследования покрытий проводились на физическом факультете ЮФУ под руководством Мазурицкого М.И.



$$\frac{I_{Cu}^d}{I_{Cu}^\infty} = \left[ 1 - \exp \left\{ -\eta \left( \frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Cu}}{\sin \psi} \right) d \right\} \right], \quad (2.20)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_{Cu}$  – линейные коэффициенты ослабления в меди первичного излучения и  $CuK\alpha$  – флуоресценции, возбуждаемой в медьорганической пленке;

$\eta$  – коэффициент объемной упаковки ( $0 < \eta \leq 1$ ), обусловленный гетерогенностью пленки;

$d$  – средняя толщина гетерогенной пленки меди.

### 2.2.12 Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 по методике малых выборок (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002) с использованием следующих характеристик выборочной совокупности:

– среднее значение 
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

– стандартное отклонение 
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

– доверительный интервал 
$$\bar{x} \pm \frac{\tau_\alpha S}{\sqrt{n}}$$

Где  $x_i$  – единичный результат,  $n$  – число результатов ( $n$  от 3 до 8),  $\tau_\alpha$  – распределение Стьюдента,  $\alpha$  – доверительная вероятность (0.95).

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

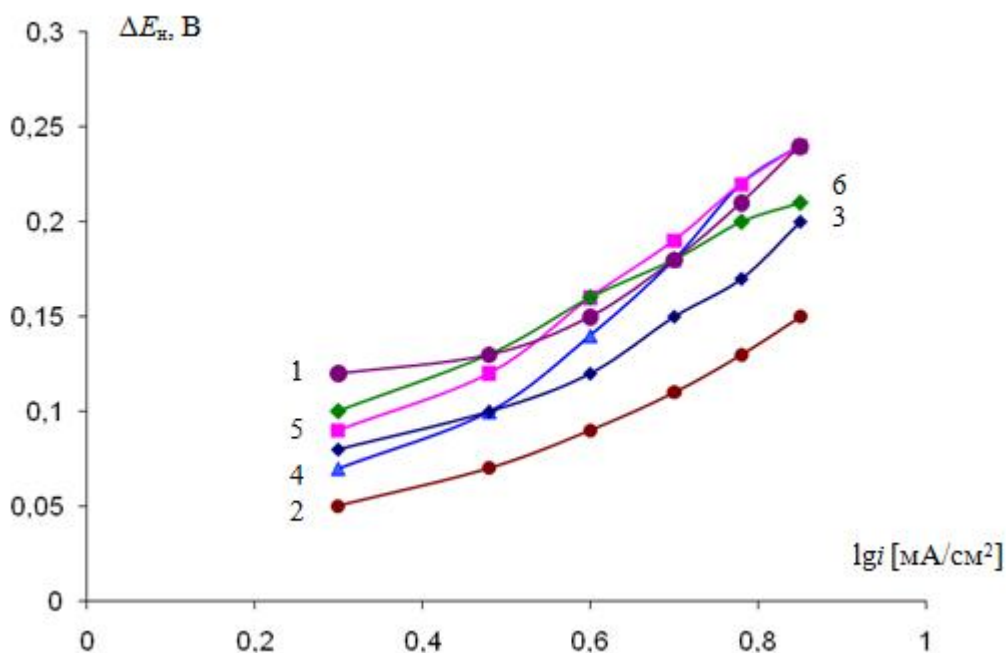
### 3.1 Влияние состава электролита на электроосаждение кадмия и свойства формирующихся покрытий

#### 3.1.1 Роль комплексообразования ионов кадмия с N-метилпирролидоном в кинетике их восстановления из сульфатного электролита

Как отмечалось выше (глава 1.4), включение  $\epsilon$ -капролактама в гальванические покрытия приводит к значительному улучшению их физико-механических свойств. Поэтому целесообразно расширить эти исследования на другие циклические лактамы, в частности, N-метилпирролидон (N-МП), и проследить их влияние в широком диапазоне соотношений металл-добавка на кинетику выделения кадмия и свойства формирующихся покрытий. В силу достаточно слабой каталитической активности последнего эффекты адсорбционно-химического взаимодействия на его поверхности сопоставимы с процессами комплексообразования, протекающими в объеме раствора с участием молекул органических добавок и разряжающихся ионов металла.

Для выяснения природы процессов, протекающих в водно-метилпирролидоновых электролитах с преобладающим содержанием водной фазы использовали диагностические критерии, обычно применяемые в хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии [147]. На рисунке 3.1 представлены зависимости начальной поляризации Cd-катода  $\Delta E_n$  от логарифма плотности поляризующего тока  $\lg i$  для электролитов с различными концентрациями N-МП  $c_L^0$ . Полученные хронопотенциограммы (ХПГ) имели единственную волну восстановления ионов кадмия при всех изученных плотностях тока  $i$  и концентрациях неводного компонента. Наличие линейных (тафельных) участков на зависимостях  $\Delta E_n - \lg i$  свидетельствует о том, что в начальные моменты времени стадией, определяющей скорость электродного

процесса, является электрохимическая реакция разряда. Из рисунка видно, что при введении лактама в концентрации  $10^{-5}$  моль/л происходит резкое уменьшение поляризации процесса электровосстановления ионов кадмия, однако дальнейшее увеличение содержания добавки в сульфатном электролите приводит к монотонному росту поляризации (рис. 3.1).



**Рисунок 3.1** – Зависимость начальной поляризации  $\Delta E_n$  кадмиевого катода от логарифма плотности тока  $\lg i$  при электроосаждении кадмия из сульфатного электролита, содержащего N-МП в концентрации  $c_{\text{N-МП}}^0$  (моль/л): 0 (1);  $10^{-5}$  (2);  $10^{-4}$  (3);  $10^{-3}$  (4);  $10^{-2}$  (5);  $10^{-1}$  (6).

Можно предположить, что при малых добавках к воде N-МП наблюдается гидрофобное взаимодействие между молекулами амида и воды из-за наличия алкильных групп в его молекуле, а также адсорбция органического вещества на поверхности катода, которая приводит к облегчению электрохимической реакции. Происходит незначительное увеличение тока обмена  $i_0$ , а также рост коэффициента диффузии катионов  $\text{Cd}^{2+}$  (табл. 1). Восходящий характер прямых в координатах  $i\tau^{1/2} - i$  (рис. 3.2) согласно [161] указывает на одновременное электровосстановление из адсорбированного

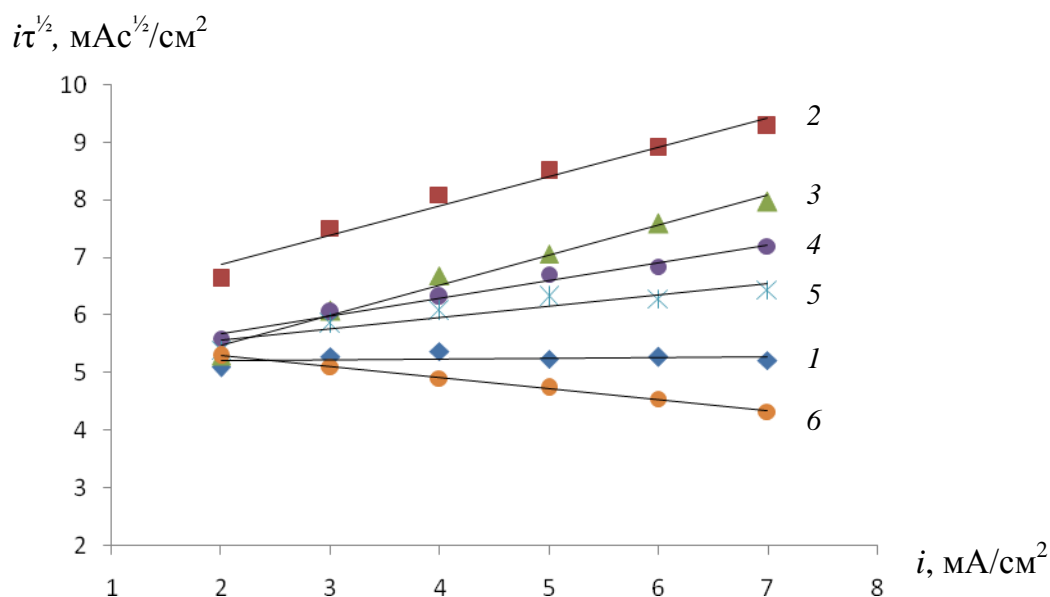
состояния комплексов  $\text{Cd}^{2+}$  с молекулами добавки и ионов, диффундирующих из объема раствора.

Таблица 1

Зависимость бестокового потенциала  $E_0$ , потенциала под током  $E_i$ , начальной поляризации  $\Delta E_n$  Cd-катода, переходного времени  $\tau$ , коэффициента диффузии катионов  $\text{Cd}^{2+}$ , плотности токов обмена  $i_0$  реакции разряда ионов кадмия, коэффициента эффективности добавки  $K_{\text{эф}}$ , гиббсовой адсорбции электроактивных комплексов  $\Gamma$  от плотности поляризующего тока  $i$  и концентрации добавки  $c_L^0$  при электроосаждении кадмия из сульфатного электролита, содержащего N-метилпирролидон

$c_L^0$ , МОЛЬ Л	$i$ , МА СМ <sup>2</sup>	$\lg i$	$-E_0$ , В	$-E_i$ , В	$\Delta E_n$ , В	$\tau$ , с	$D_{\text{Cd(II)}} \cdot 10^6$ , СМ <sup>2</sup> с	$i_0$ , МА СМ <sup>2</sup>	$K_{\text{эф}}$	$\Gamma \cdot 10^8$ , МОЛЬ СМ <sup>2</sup>
0	2	0.30	0.62	0.74	0.12	6.5	9.86	1.8	-	-
	3	0.48		0.75	0.13	3.1				
	4	0.60		0.78	0.16	1.8				
	5	0.70		0.8	0.18	1.1				
	6	0.78		0.83	0.21	0.8				
	7	0.85		0.86	0.24	0.6				
$10^{-5}$	2	0.30	0.63	0.68	0.05	11	27	1.99	0.90	5.70
	3	0.48		0.7	0.07	6.6				
	4	0.60		0.72	0.09	4.5				
	5	0.70		0.74	0.11	3.1				
	6	0.78		0.76	0.13	2.2				
	7	0.85		0.78	0.15	1.4				
$10^{-4}$	2	0.30	0.64	0.72	0.08	7	19.7	1.83	0.98	3.37
	3	0.48		0.74	0.1	4.1				
	4	0.60		0.76	0.12	2.8				
	5	0.70		0.79	0.15	2				
	6	0.78		0.83	0.19	1.6				
	7	0.85		0.85	0.21	1.2				
$10^{-3}$	2	0.30	0.64	0.71	0.07	7.8	16	1.72	1.05	2.23
	3	0.48		0.74	0.1	4.2				
	4	0.60		0.78	0.14	2.5				
	5	0.70		0.82	0.18	1.8				
	6	0.78		0.86	0.22	1.3				
	7	0.85		0.88	0.24	0.9				
$10^{-2}$	2	0.30	0.62	0.71	0.09	7.3	13.5	1.25	1.44	1.55
	3	0.48		0.74	0.12	3.8				
	4	0.60		0.78	0.16	2.3				
	5	0.70		0.81	0.19	1.6				
	6	0.78		0.84	0.22	1.1				
	7	0.85		0.86	0.24	0.9				

Продолжение таблицы 1										
10 <sup>-1</sup>	2	0.30	0.64	0.74	0.1	7	7.39	0.9	2	0.52
	3	0.48		0.77	0.13	3.3				
	4	0.60		0.8	0.16	1.8				
	5	0.70		0.82	0.18	1.1				
	6	0.78		0.84	0.2	0.6				
	7	0.85		0.85	0.21	0.4				



**Рисунок 3.2** – Зависимость произведения  $i\tau^{1/2}$  от плотности тока  $i$  в сульфатном электролите, содержащем N-метилпирролидон при  $c^0_{\text{N-МП}}$  (моль/л): 0 (1);  $10^{-5}$  (2);  $10^{-4}$  (3);  $10^{-3}$  (4);  $10^{-2}$  (5);  $10^{-1}$  (6).  $[\text{Cd(II)}] = 10^{-2}$  моль/л.

На кадмии с его заметной гидрофильностью, сравнительно низкой каталитической активностью и положительным зарядом поверхности относительно раствора<sup>6</sup>, при котором в ионном слое электрода преобладают анионы, адсорбция органических добавок сильно зависит от их способности вытеснять воду с поверхности катода [136]. Как известно [53], это вытеснение затрудняется с повышением энергии гидратации анионов, которая особенно

<sup>6</sup> Вывод о знаке заряда поверхности Cd в условиях электровосстановления его ионов сделан на основе ф-шкалы потенциалов путем сопоставления величин потенциала электрода, поляризованного током, и нулевой точки Cd, которая в растворах поверхностно-неактивных веществ составляет -0,75 В (н.в.э.) [147].

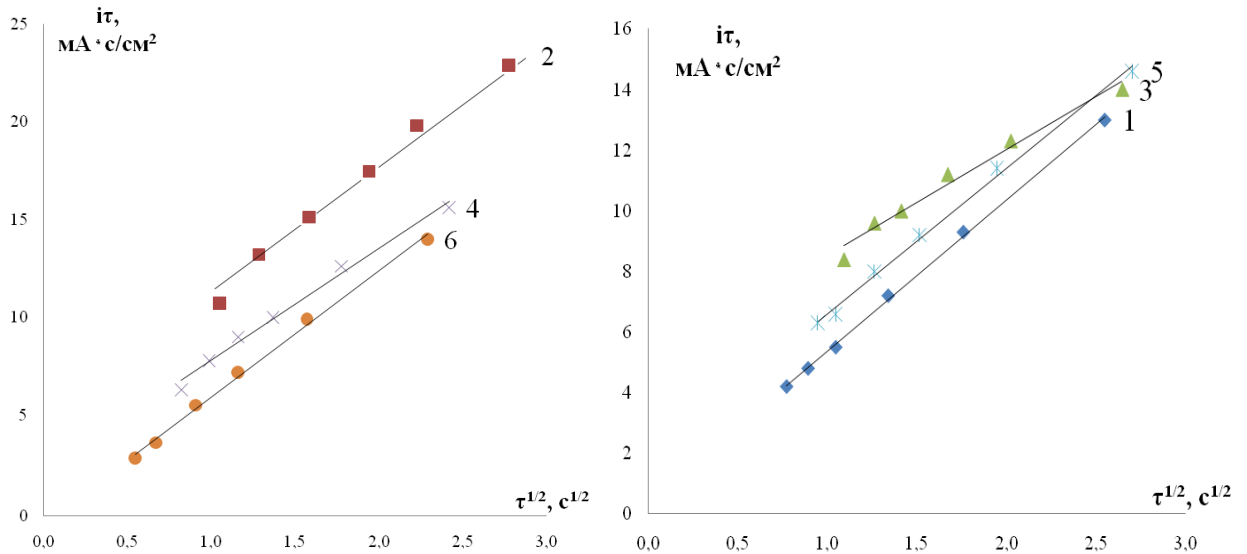
велика у ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Если органической добавке трудно конкурировать с молекулами воды за место на электродной поверхности, возрастает роль ее координации с катионами металла в растворе.

Анализ зависимости переходного времени  $\tau$  от плотности тока  $i$  показывает, что в чистом сульфатном электролите электродная реакция протекает в условиях полубесконечной линейной диффузии – произведение  $i\tau^{1/2}$  не зависит от  $i$  (рис. 3.2, кривая 1). В разряде участвуют ионы  $\text{Cd}^{2+}$ , диффундирующие к катоду из объема раствора. Найденное по уравнению Санда [145]:

$$i\tau^{1/2} = 0.5 n F \sqrt{\pi} \sqrt{DC_{M^{z+}}} \quad (3.1)$$

значение коэффициента диффузии  $D_{\text{Cd(II)}}$  составляет  $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  (табл. 1).

Введение в раствор N-метилпирролидона в интервале концентраций  $10^{-5}$  –  $10^{-1}$  моль/л меняет механизм и кинетику реакции [162]. Линеаризация зависимости  $\tau$  от  $i$  в координатах  $i\tau$ ,  $\tau^{1/2}$  подтверждает преимущественное восстановление из адсорбированных комплексов ионов кадмия с органической добавкой (рис. 3.3). Гиббсова адсорбция  $\Gamma$  электроактивных комплексов, найденная экстраполяцией  $i\tau$ ,  $\tau^{1/2}$  – прямых на  $\tau = 0$  (табл. 1, рис. 3.3), составляет порядка  $5.7 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> при  $c_{\text{N-МП}}^0 = 10^{-5}$  моль/л. С ростом концентрации лактама происходит снижение как коэффициента диффузии катионов  $\text{Cd}^{2+}$ , так и значений  $\Gamma$  (табл. 1), что свидетельствует об ослаблении адсорбции и усилении комплексообразования ионов кадмия с молекулами добавки в объеме раствора. Одновременно с этим ток обмена  $i_0$  разряда ионов кадмия уменьшается, коэффициент эффективности добавки увеличивается (табл. 1). При концентрации  $10^{-1}$  моль/л, напротив, произведение  $i\tau^{1/2}$  линейно снижается с ростом  $i$  (рис. 3.2, прямая б), что говорит о преимущественном участии в электродной реакции комплексов  $\text{Cd}^{2+}$  с молекулами N-МП, разряду которых предшествует диссоциация [163]. Появление замедленной химической стадии диссоциации комплексов хорошо согласуется с отмеченным ранее фактом образования достаточно прочных ассоциатов N-МП с ионами  $\text{Cd}^{2+}$  [120].



**Рисунок 3.3** – Зависимость произведения  $i\tau$  от корня квадратного переходного времени  $\tau^{1/2}$  при электроосаждении кадмия в присутствии N-метилпирролидона,  $c^0_{\text{N-МП}}$  (моль/л): 0 (1);  $10^{-5}$  (2);  $10^{-4}$  (3);  $10^{-3}$  (4);  $10^{-2}$  (5);  $10^{-1}$  (6).

Для определения константы устойчивости комплекса использовали анализ изменения бестоковых потенциалов кадмиевого электрода при варьировании концентрации компонентов электролита [149]. Как известно, если в растворе существует равновесие  $M^{z+} + nL \leftrightarrow [ML_n]^{z+}$ , то константа устойчивости формирующегося комплекса определяется уравнением:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]^{z+}}{[M^{z+}][L]^n} \quad (3.2)$$

Если константа устойчивости высшего комплекса металла  $\beta_n$  достаточно велика, то при большом избытке лиганда, как правило, начиная с определенных, достаточно высоких  $c_L$ , в растворе присутствует практически один комплекс  $M^{z+}X_n$ . В этом случае можно принять:

$$C_{M^{z+}} = [ML_n]^{z+}, \quad (3.3)$$

а концентрация свободного лиганда  $C_{M^{z+}}$  будет практически равна его общей концентрации, поскольку количество связанного лиганда, равное  $n$ , будет много меньше общей концентрации лиганда  $c_L$ . Следовательно, из выражения

$$[X] = c_L - n \quad (3.4)$$

следует:

$$[X] = c_L \quad (3.5)$$

Учитывая (3.3) можно записать:

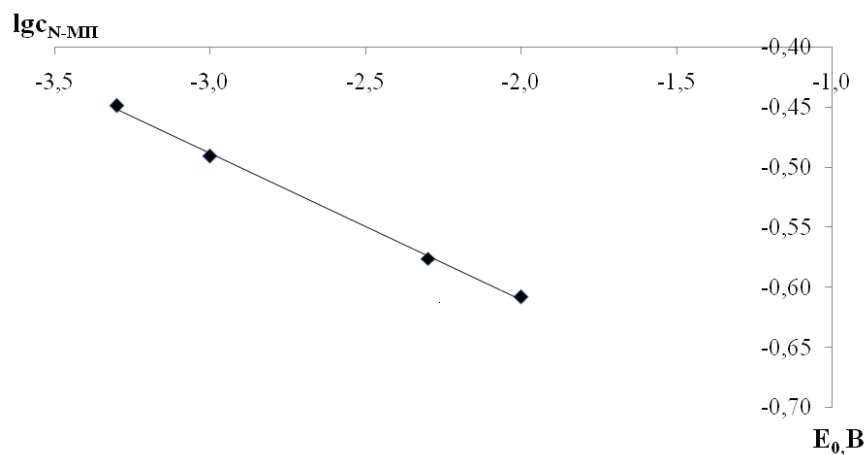
$$E_o = E_{M^{z+}/M}^o - \frac{RT}{zF} \ln \beta_n + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{M^{z+}}}{[M]c_L^n} \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) описывает потенциал обратимого металлического электрода в растворе, в котором ионы металла находятся в виде высших комплексов  $ML_n$ . Оно может быть использовано для расчета координационного числа  $n$  и константы устойчивости  $\beta_n$  последних. Для этого определяли значения  $E_o$  при переменном и постоянном значении  $c_L$  и  $c_{M^{z+}} = \text{const}$  (табл. 2) и строили график зависимости  $E_o$  от  $\lg c_L^o$  (рис. 3.4).

**Таблица 2**

Зависимость потенциала  $E_o$  обратимого кадмиевого электрода от концентрации N-метилпирролидона в сульфатном электролите

$[Cd^{+2}]$ , моль/л	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
[N-МП], моль/л	0.0005	0.001	0.005	0.01
$-E_o$ , В	0.449	0.491	0.576	0.608



**Рисунок 3.4** – Зависимость равновесного потенциала  $E_o$  обратимого кадмиевого электрода от логарифма концентрации N-метилпирролидона.  $[Cd(II)] = 10^{-4}$  моль/л,  $[N-МП] = 5 \cdot 10^{-4}; 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-3}; 10^{-2}$  моль/л.



Как видно из рисунка 3.4, зависимость  $E_0 - \lg c_{\text{N-МП}}$  носит прямолинейный характер, что позволяет из углового коэффициента  $\text{tg}\delta = -0.122$  рассчитать  $n$  по уравнению (3.7):

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta \lg [c_L]} = -n \frac{2,303RT}{zF} \quad (3.7)$$

Расчет координационного числа дал величину  $n = 4.07$ , из чего следует, что в изученном интервале концентраций в растворе формируются комплексы металл – лиганд состава 1:4. С учетом опытных величин  $\Delta E_0 = 0.025$  В (расстояние между прямыми  $E_0 - \lg [\text{Cd}^{2+}]$  при  $c_L = \text{const}$ ) и  $n$  рассчитана константа устойчивости комплекса кадмия с N-метилпирролидоном, которая составила  $\beta_n = 10^{8.85}$ .

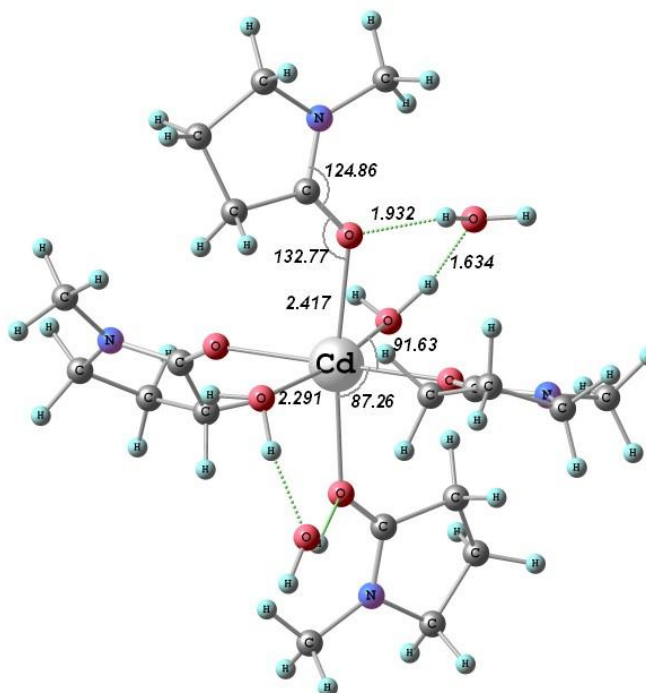
Ранее было показано [119], что в комплексах лактамов с ионами переходных металлов координация осуществляется по карбонильному атому кислорода лиганда, а структура комплекса и координационное число могут различаться в зависимости от природы катиона. Кроме того, известно, что энергия образования комплекса, как правило, возрастает с увеличением координационного числа. Таким образом, можно ожидать, что наиболее устойчивыми будут комплексы с максимально возможным координационным числом.

С помощью компьютерного моделирования и квантово-химических расчетов рассматривались структуры с двумя, четырьмя и шестью молекулами N-МП, а также водные кластеры с шестью и восемью молекулами воды. Полная энергия образования комплекса  $E_b$  в газовой фазе рассчитывалась как разность полной энергии комплекса и суммы полных энергий его частей:

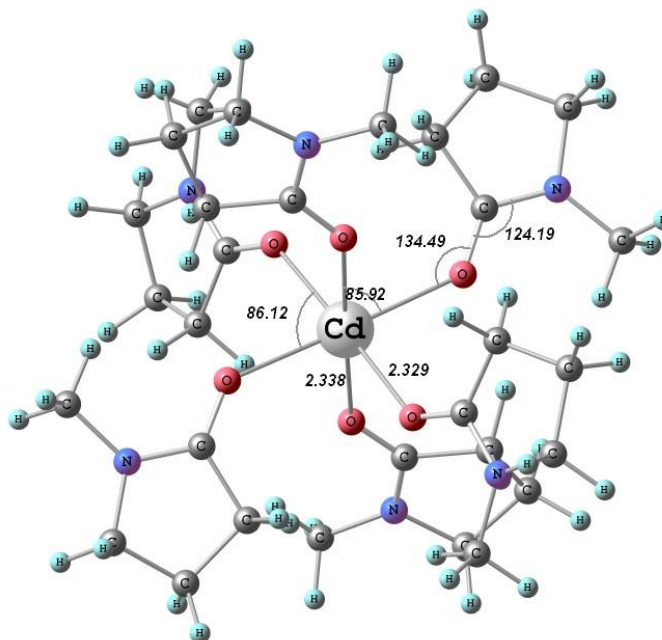
$$E_b([\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}) = E([\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}) - (E(\text{Cd}^{2+}) + nE(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}) + (6-n)(\text{H}_2\text{O})), \text{ где } n = 0, 2, 4, 6. \quad (3.8)$$

Разница этих величин в серии комплексов может быть использована для оценки их относительной стабильности. Исходя из приведенных в таблице 3 результатов расчетов, наиболее устойчивому комплексу Cd(II) с N-МП соответствует структура Cd-4p-4w (рис. 3.5). Дополнительная стабилизация

этого комплекса по сравнению со структурой Cd-6p, содержащей шесть молекул N-МП, достигается за счет образования водородных связей между лигандами.



Cd-4p-4w



Cd-6p

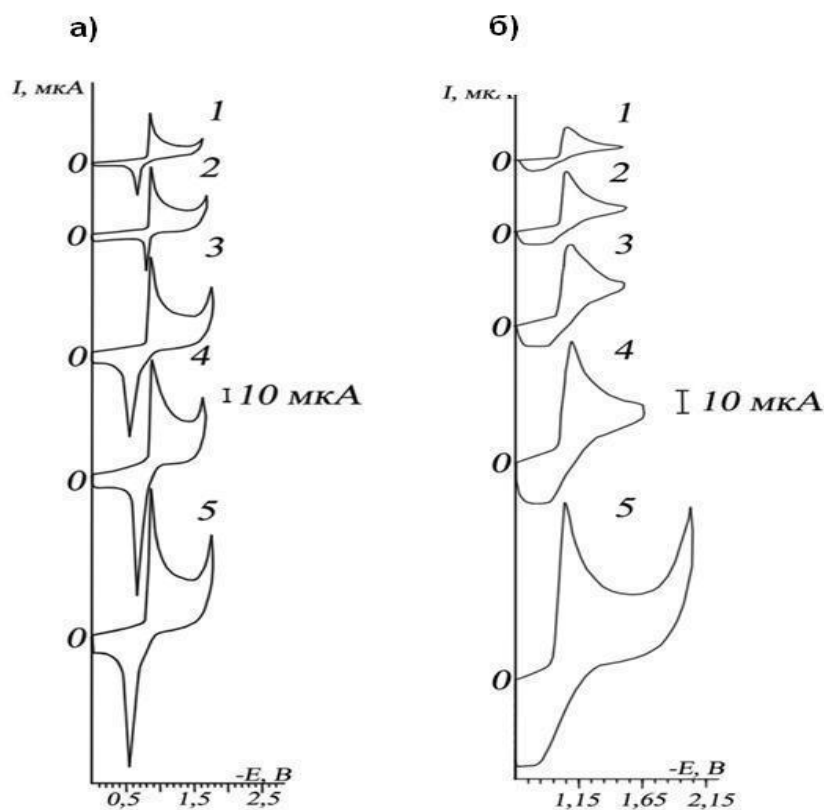
**Рисунок 3.5** – V3PW91/SDD/6-311+G\* оптимизированные структуры комплексов Cd-4p-4w и Cd-6p в газовой фазе. Длины связей даны в ангстремах, углы – в градусах.

Таблица 3

Полные энергии  $E_{\text{tot}}$ , энергии образования  $E_b$  (в а.е.) и относительные энергии образования  $\Delta E_b$  (в ккал/моль) комплексов Cd(II) с N-МП и водой по данным ВЗРW91/SDD/6-311+G\*расчетов

Структура комплекса	Энергетические характеристики комплексов		
	$-E_{\text{tot}}$	$-E_b$	$-\Delta E_b$
Cd-6w	625.85	312.0	0
Cd-8w	778.75	359.2	47.2
Cd-2p-4w	1124.89	349.3	37.2
Cd-4p-2w	1623.91	371.8	59.8
Cd-4p-4w	1776.78	398.0	86.0
Cd-6p	2122.91	384.0	72.0

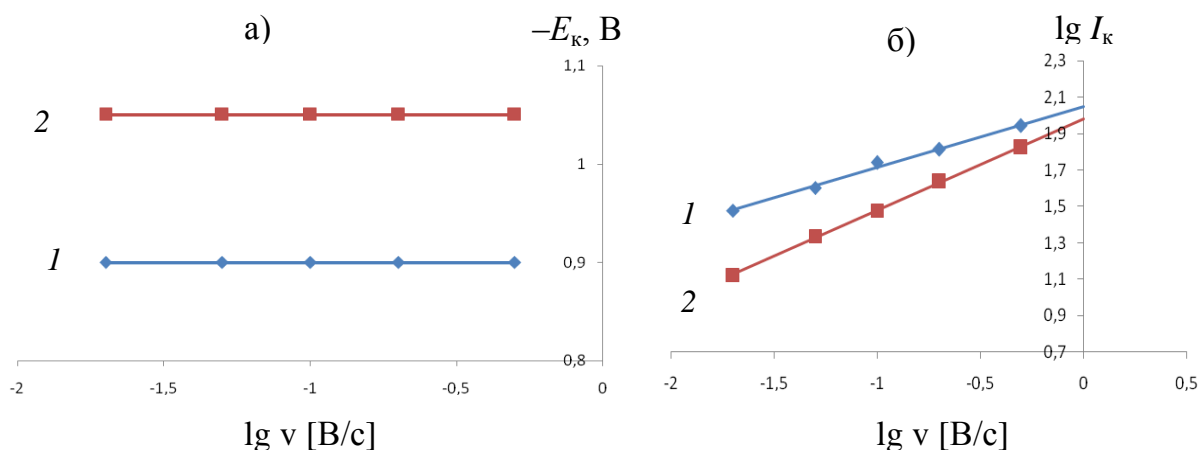
Для оценки кинетических особенностей разряда ионов Cd(II) в присутствии N-метилпирролидона был применен также метод циклической вольтамперометрии. Согласно полученным данным [162], в чистом сульфатном электролите катодная ветвь кривой носит форму, характерную для процессов, скорость которых ограничивается скоростью диффузии ионов металла из раствора с последующим необратимым восстановлением его на поверхности электрода (рис. 3.6 а). На это указывает тот факт, что величина диффузионного тока на спаде катодной кривой ( $I_n / I_{0.2}$ ) существенно больше, чем для обратимых диффузионных процессов, а величина критерия Семерано равна 0.34 [164]. Анодная ветвь кривой имеет остроконечную форму, характерную для процессов электрорастворения металлов из тонкослойных покрытий. Разность потенциалов катодного и анодного пиков значительно больше величины, характерной для обратимых процессов. Особенно это заметно для высоких скоростей развертки потенциала, где эта разница достигает 300 мВ.



**Рисунок 3.6** – Циклические вольтамперограммы восстановления ионов кадмия из 0.002 М раствора  $\text{CdSO}_4$  в водном растворе 0.1 М  $\text{LiClO}_4$  на стеклографитовом электроде при различных скоростях поляризующего напряжения  $v$ , В/с: 0.02 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.5 (5); а) без добавки N-метилпирролидона; б) в присутствии N-метилпирролидона в концентрации 0.08 М.

В присутствии N-метилпирролидона при прочих равных условиях характер процесса восстановления кадмия меняется (рис. 3.6 б). Во-первых, изменяется форма циклических кривых: диффузионный спад на катодной ветви кривой ( $I_n/I_{0.2}$ ) приближается к диффузионному обратимому процессу. Во-вторых, уменьшается максимальный катодный ток, возможно, вследствие снижения коэффициента диффузии разряжающихся ионов. Потенциал пика восстановления не зависит от скорости развертки (рис. 3.7 а) и смещается в область более отрицательных значений, что характерно для процессов комплексообразования [148]. Уменьшается разность потенциалов анодного и катодного сигналов, величина коэффициента Семерано возрастает до  $X = 0.5$

(рис. 3.7 б, прямая 2). Катодный пик для всех скоростей изменения поляризующего напряжения больше анодного. Все эти факты указывают на то, что в присутствии лактама восстановление кадмия до металла происходит из комплексных (сольватных) частиц.



**Рисунок 3.7** – Зависимость потенциала пика восстановления (а) и тока катодного пика (б) от логарифма скорости развертки при электровосстановлении ионов кадмия из 0.002М раствора  $\text{CdSO}_4$  в водном растворе 0.1М  $\text{LiClO}_4$  (1); в присутствии N-метилпирролидона 0.08 М (2).

Для оценки сдвигов потенциалов был применен более точный метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии [165]. По данным рисунка 3.8 процессы комплексообразования замедленны, равновесие устанавливается в течение нескольких часов. После установления равновесия происходит сдвиг потенциала пика на 62.5 мВ.

Восстановление ионов металлов из комплексного состояния можно разделить на следующие этапы [166]:

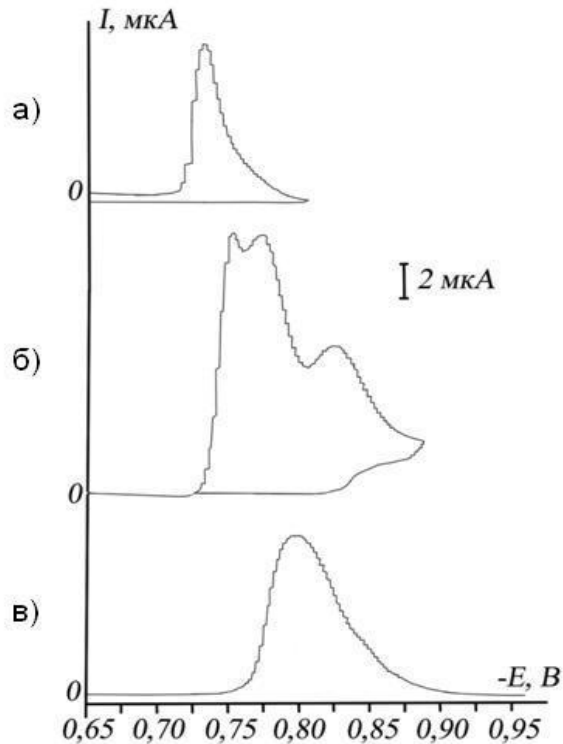
1. Доставка комплекса к поверхности раздела электрод – электролит.
2. Изменение состояния комплекса при его вхождении в диффузионный слой.
3. Перестройка комплекса в двойном электрическом слое с образованием переходного состояния - электрохимически активного комплекса (ЭАК).
4. Акт переноса электрона с катода на ЭАК.

5. Преобразование первичного продукта электрохимической реакции с образованием ад-атомов металла.

6. Поверхностная диффузия ад-ионов и ад-атомов.

7. Вхождение ад-атома в кристаллическую решётку металла.

8. Отвод продуктов из зоны реакции в объём раствора.



**Рисунок 3.8** – Импульсные вольтамперограммы восстановления кадмия(II) из 0.002 М раствора  $\text{CdSO}_4$  в водном растворе 0.1 М  $\text{LiClO}_4$  на стеклографитовом электроде: а) без добавки N-метилпирролидона; б) сразу после добавления N-метилпирролидона в концентрации 0.08 М; в) раствор (б) после установления равновесия  $\text{Cd(II)}$  – N-метилпирролидон в течение 12 часов.

Для более глубокого суждения о кинетике электровосстановления ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в сульфатном электролите, содержащем N-МП, рассчитывали порядок реакции по молекулам добавки [167]:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_L^0} = z_{0,L} - (1 - \alpha) \nu_L \frac{z}{n} \quad (3.9)$$

где  $z_{0,L}$  – порядок реакции;

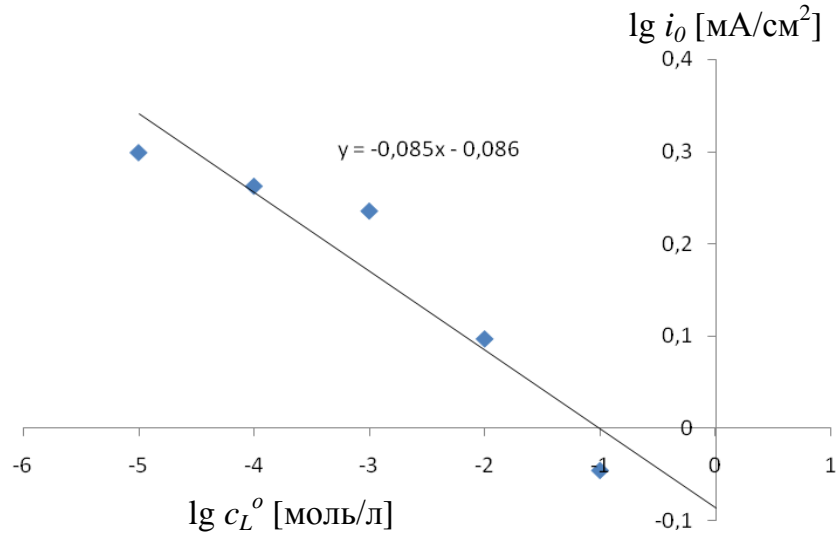
$\alpha$  – коэффициент переноса;

$z$  – валентность перехода;

$n$  – валентность электродной реакции;

$\nu_L$  – стехиометрическое число;

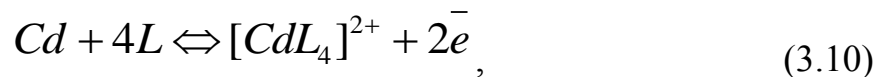
$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_L^0}$  – угловой коэффициент прямой  $\lg i_0 - \lg c_L^0$  (рис. 3.9).



**Рисунок 3.9** – Зависимость логарифма плотности токов обмена  $\lg i_0$  реакции разряда ионов кадмия от логарифма концентрации N-МП  $\lg c_L^0$  при электроосаждении кадмия в сульфатном электролите.

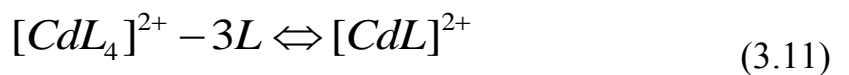
Коэффициент переноса  $\alpha$ , рассчитанный из наклона  $\Delta E_n - \lg i$  (рис. 3.2, прямая б), составляет 0.184, а наклон прямой  $\lg i - \lg c_L^0$  имеет значение -0.085.

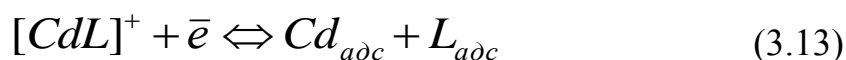
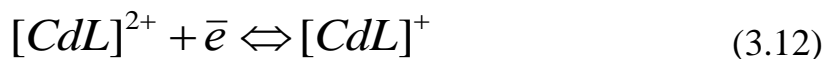
Суммарная электродная реакция во всей области концентраций добавки имеет вид:



т.е.  $\nu_L = 4$ ;  $n = 2$ ;  $z = 2$ . Расчет по уравнению (3.10) дает величину  $z_{0,L} = 3.18$ .

Из найденного значения  $z_{0,L}$  следует, что частицей, участвующей в реакции переноса электрона является комплекс металл – добавка состава 1:1 (3.11):





Таким образом, установлено, что в сульфатных электролитах кадмирования N-метилпирролидон образует комплексы металл – лиганд состава 1:4, константа их устойчивости, согласно произведенным расчетам, составляет  $\beta_n = 10^{8.85}$ . Методом компьютерного моделирования и квантово-химических расчетов установлено, что формирующиеся в объеме электролита комплексы  $Cd^{2+}$  кроме четырех молекул N-МП содержат 4 молекулы воды и стабилизированы за счет водородных связей между лигандами. Методом импульсной вольтамперометрии показано, что реакция между ионами  $Cd^{2+}$  и N-МП протекает достаточно медленно, равновесие между простыми и комплексными частицами устанавливается в течение 10-12 часов. При избытке ионов разряжающегося металла наблюдается некоторое ускорение электродного процесса, связанное с образованием в поверхностном слое активированных комплексов кадмия с адсорбированными молекулами добавки предположительного состава  $[CdL]^{2+}$ . При избытке молекул лактама заряд катионов  $Cd^{2+}$  затрудняется предшествующей диссоциацией комплекса. Повышение концентрации добавки должно в значительной степени отражаться не только на кинетике процесса, но и на качестве формирующегося осадка.

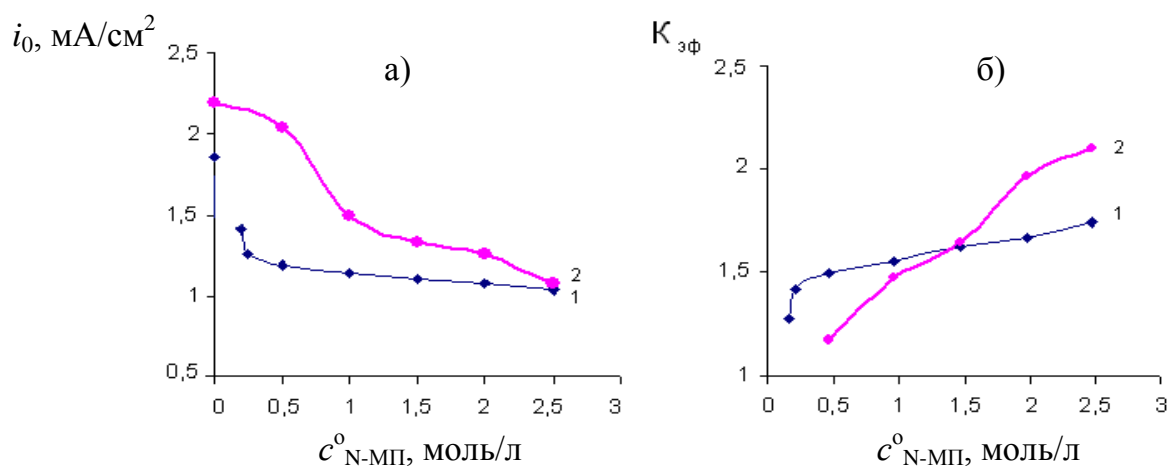
### 3.1.2 Влияние концентрации лактама на электроосаждение кадмия

Решение проблемы прогнозируемого ведения процесса электролиза, обеспечивающего получение покрытий с заданным комплексом свойств, во многом связано с изучением взаимосвязи между природой металла, электроактивных частиц и качеством покрытий. Для получения информации по этому вопросу изучали кинетические особенности выделения кадмия из электролитов, содержащих N-метилпирролидон в достаточно высоких концентрациях.



С ростом содержания амида в смеси происходит последовательное разрушение сетки Н-связей воды, которое окончательно достигается при  $x \sim 0.3$  м.д. ( $c_L^0 = 7$  моль/л) [123]. При этом, образующаяся гетерокомпонентная водородная связь  $C=O \cdots H-O$  между молекулами воды и N-МП значительно прочнее Н-связей вода – вода. В области составов  $0 < x < 0.4$ , которая была объектом исследований, происходит образование ассоциатов вода – N-МП переменного состава, что несомненно должно отражаться на кинетике катодных реакций.

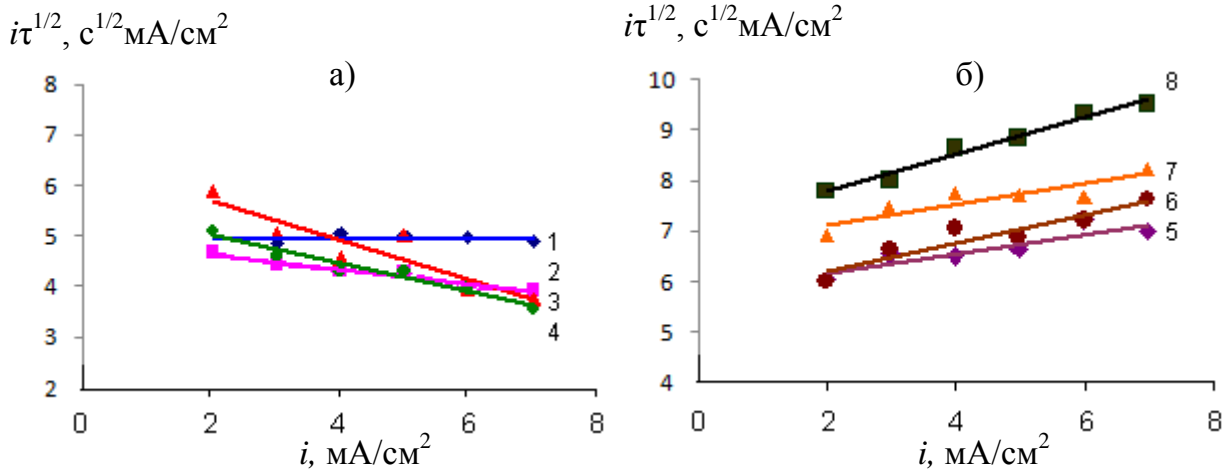
С увеличением содержания N-МП в сульфатном электролите скорость процесса электровосстановления ионов  $Cd^{2+}$  резко снижается в интервале концентраций  $c_L^0$  от 0.2 до 0.5 моль/л, дальнейший рост  $c_L^0$  до 2.5 моль/л незначительно влияет на ток обмена  $i_0$  реакции разряда ионов  $Cd^{2+}$  (рис. 3.10 а, кривая 1). Перегиб на зависимости  $i_0 — c_L^0$  может быть связан с изменением механизма процесса электровосстановления [168].



**Рисунок 3.10** – Зависимость тока обмена  $i_0$  реакции разряда  $Cd^{2+}$  (а) и коэффициента эффективности добавки  $K_{эф}$  (б) от концентрации N-метилпирролидона  $c^0_{N-МП}$  (моль/л) при электроосаждении кадмия из водно-метилпирролидинового электролита (1), а также с добавкой N-(2'-гидроксibenзил)анилина ( $R = H$ ) (2).

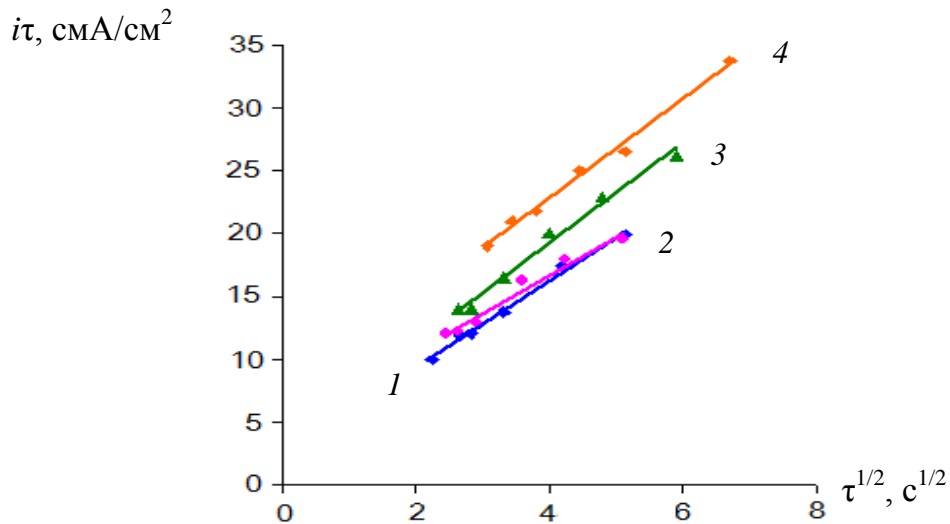
О характере влияния МП на скорость электродного процесса судили по величине коэффициента эффективности  $K_{эф} = i_0^o/i_0^н$  (где  $i_0^o$  и  $i_0^н$  – соответственно токи обмена в водном и водно-органическом электролитах). Как следует из рисунка 3.10 б, в изученном интервале концентраций МП выступает в роли ингибитора электродной реакции ( $K_{эф} > 1$ ), однако его ингибирующая эффективность зависит от состава водно-метилпирролидоновой смеси: с увеличением  $c_L^o$  она вначале резко, а затем более плавно возрастает, достигая максимума при  $c_L^o = 2.5$  моль/л.

Результаты хронопотенциометрии подтверждают изменение механизма реакции электровосстановления ионов  $Cd^{2+}$  в интервале концентраций от 0.2 до 0.5 моль/л: произведение  $i\tau^{1/2}$  уменьшается с ростом поляризующего тока  $i$  (рис. 3.11 а), что говорит об участии в электродной реакции достаточно прочных комплексов  $Cd^{2+}$  с молекулами МП, разряду которых предшествует их диссоциация [149].

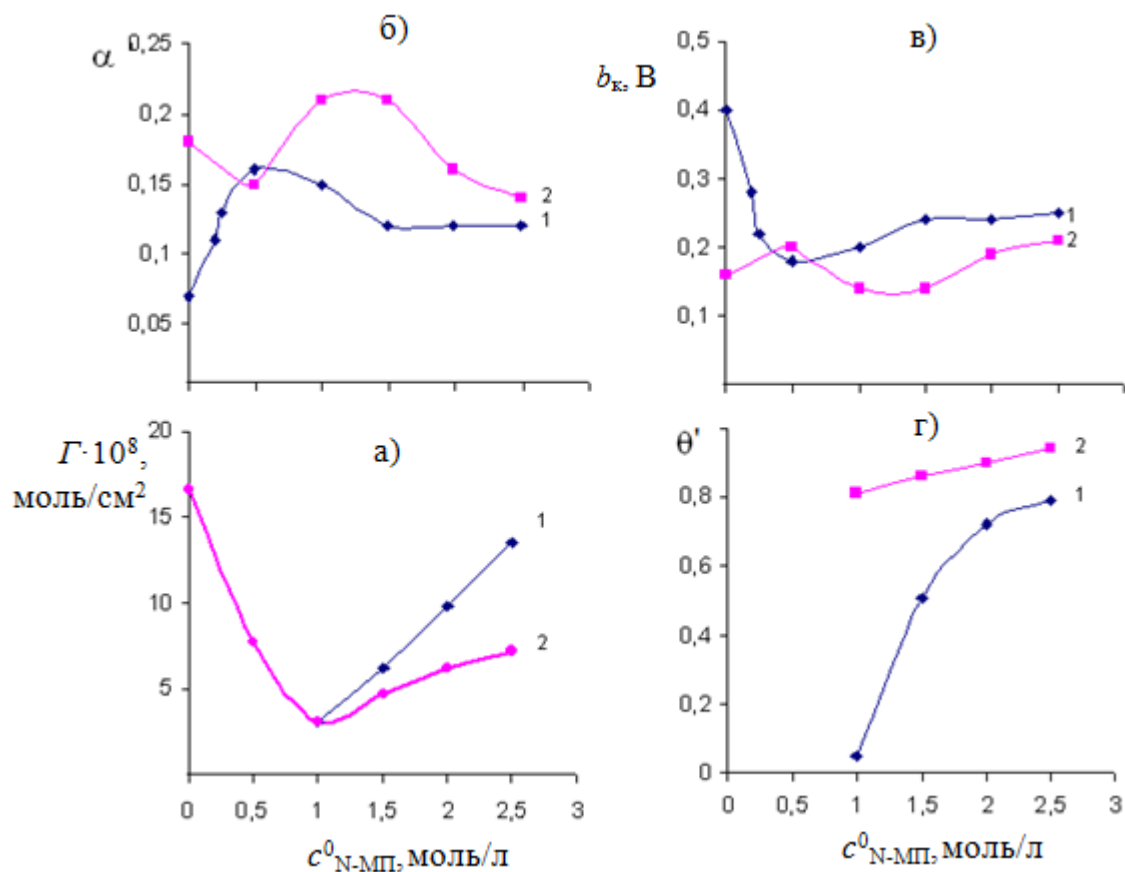


**Рисунок 3.11** – Зависимость произведения  $i\tau^{1/2}$  от плотности тока  $i$  в сульфатном электролите, содержащем N-метилпирролидон при  $c_{N-МП}^o$  (моль/л): 0 (1), 0.2 (2), 0.25 (3), 0.5 (4) – (а); 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7), 2.5 (8) – (б).

По мере увеличения концентрации лактама в смеси усиливается его адсорбция на Cd-электроде, что отражается на зависимости диагностических критериев: при  $c_L^0 > 0.5$  моль/л наблюдается увеличение произведения  $i\tau^{1/2}$  с ростом  $i$  (рис. 3.11 б), причем зависимость  $\tau$  от  $i$  линейризуется в функциональных координатах  $i\tau - \tau^{1/2}$  (рис. 3.12). Согласно [161], это указывает на одновременное электровосстановление из адсорбированного состояния комплексов  $\text{Cd}^{2+}$  с молекулами добавки и ионов, диффундирующих из объема раствора. Гиббсова адсорбция  $\Gamma$  электроактивных комплексов, найденная экстраполяцией  $i\tau, \tau^{1/2}$ -прямых на  $\tau = 0$ , увеличивается с  $3.1 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> (при  $c_L^0 = 1.0$  моль/л) до  $13.5 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> (при  $c_L^0 = 2.5$  моль/л) (рис. 3.13 а). Изменение кинетики электродной реакции при  $c_L^0 = 0.5$  моль/л подтверждается наличием экстремумов на зависимостях основных кинетических параметров процесса от концентрации МП: отмечен максимум на зависимости  $\alpha - c_L^0$  (рис. 3.13 б) и минимум на зависимости  $b_k - c_L^0$  (рис. 3.13 в).



**Рисунок – 3.12** Зависимость произведения  $i\tau$  от корня квадратного из переходного времени  $\tau^{1/2}$  в сульфатных электролитах, содержащих N-метилпирролидон при  $c_{\text{N-МП}}^0$  (моль/л): 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7), 2.5 (8).

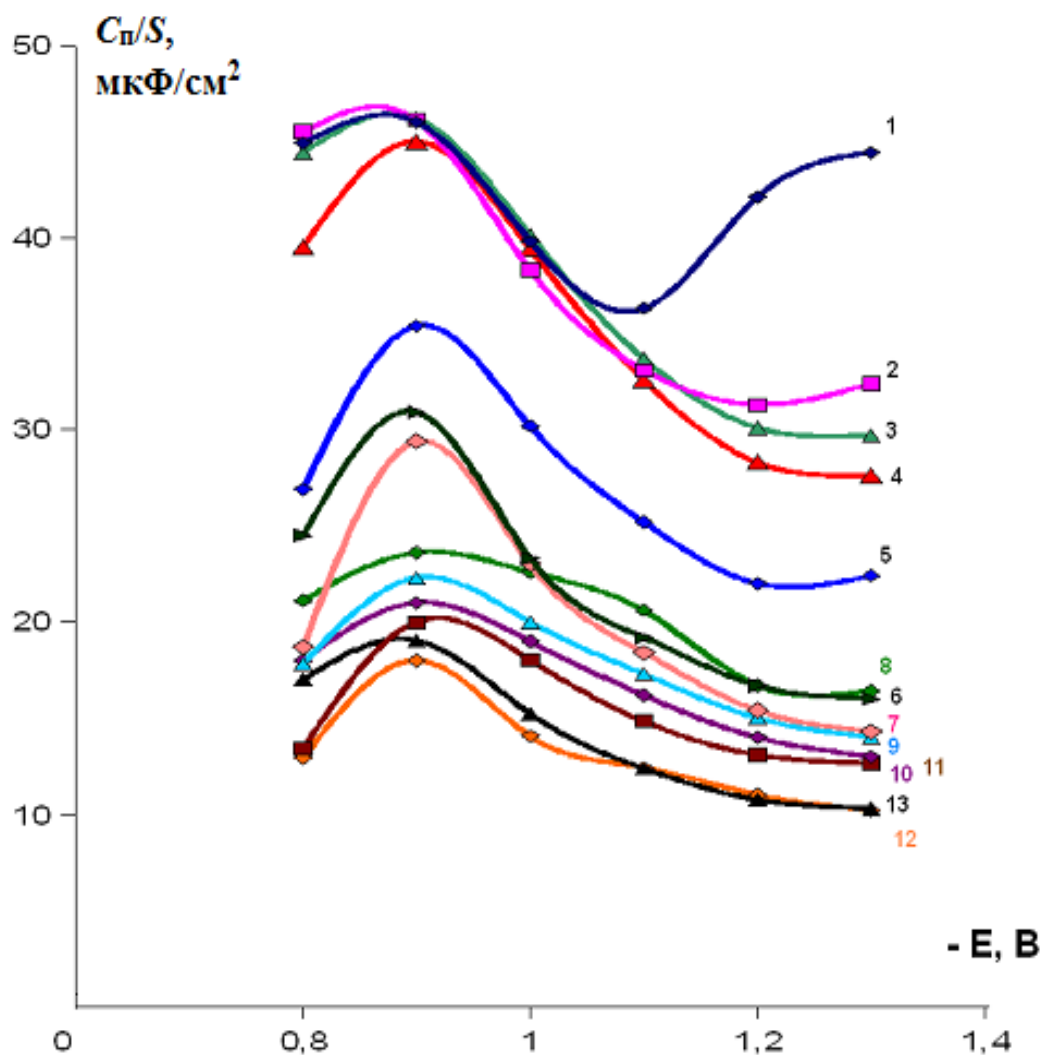


**Рисунок 3.13** – Зависимость коэффициента переноса  $\alpha$  (а), углового коэффициента тафелевой зависимости  $b_k$  (б), адсорбции  $\Gamma$  электроактивных комплексов (в), эффективной степени заполнения поверхности  $\theta'$  при  $E = -0.9$  В (г) от концентрации N-метилпирролидона  $c^0_{N-МП}$  (моль/л) при электроосаждении кадмия из водно-метилпирролидинового электролита (1), с добавкой N-(2'-гидроксибензил)анилина ( $R = H$ ) (2).

Эффекты взаимодействия компонентов водно-органической смеси, изменяя степень и характер сольватации ионов, должны существенным образом сказываться на их адсорбционной активности на границе раздела металл-электролит. Последнее весьма важно, поскольку разряд ионов кадмия на положительно заряженной (относительно раствора) поверхности электрода происходит в условиях конкурентной адсорбции анионов и молекул N-МП. Данные импедансных измерений (рис. 3.14, табл. 4) подтверждают преимущественную адсорбцию молекул циклического лактама: во всем изученном интервале  $c_L^0$   $C, E$  – кривые располагаются ниже кривой фона. Величина эффективной степени заполнения поверхности электрода  $\theta'$ , оценённая с известным приближением [169] по формуле  $\theta' = \Delta C / C_\phi$ , где  $\Delta C$  – декремент дифференциальной емкости электрода при введении в фоновый электролит соответствующей концентрации ПАВ,  $C_\phi$  – емкость двойного слоя в растворе фона (при  $E = -0.9$  В), резко возрастает в интервале концентраций  $c_L^0$  от 1 до 2.5 моль/л практически от 0 до 0.8 (рис. 3.13 г). Одновременно с этим увеличивается высота пика адсорбции-десорбции  $h$  (табл. 4), свидетельствуя об усилении десорбирующего действия добавки на компоненты электролита в изученных условиях.

Симбатный характер изменения от  $c_{N-МП}^0$  величин  $\Gamma$  и  $\theta'$  (рис. 3.13 а, г) позволяет предположить, что в электродной реакции участвуют комплексы разряжающихся ионов металла, формирующиеся в адсорбционном слое, который уплотняется с увеличением содержания неводного компонента смеси.

Согласно аналитическим данным определения состава осадков с увеличением молярной концентрации N-МП в сульфатном электролите процент кадмия в покрытии уменьшается с 99.6% до 93.9% (рис. 3.15), следовательно, увеличивается доля органического компонента в нем. Одновременно с этим происходит снижение скорости электродного процесса (рис. 3.10 а), усиление адсорбции МП на границе раздела фаз (рис. 3.13 г), улучшение микроструктуры поверхности.



**Рисунок 3.14** – Кривые дифференциальной емкости  $C_n/S$  кадмиевого катода в сульфатном электролите в присутствии N-метилпирролидона при  $c_{\text{N-МП}}^0$  (моль/л): 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4,8), 1.5 (5,9), 2.0 (6,10), 2.5 (7,11,12,13) и производных анилина при R = H (8-11); R = OCH<sub>3</sub> (12) и R = Cl (13).

Таблица 4

Зависимость дифференциальной емкости  $C_n/S$  кадмиевого катода и декремента емкости  $\Delta C$  при  $E = -0.9$  В от потенциала и концентрации N-метилпирролидона  $c^0_{\text{N-МП}}$  (моль/л) и добавок производных анилина в 0.1 моль/л  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

$c^0_{\text{N-МП}}$ , моль/ л	$R$	$\Delta C$ , при $E = -0.9\text{В}$	$h$ , $\frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	$C_n/S$ , мкФ/см <sup>2</sup>					
				1.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8
0	-	-	10	44.4	42.1	36.3	39.8	46.0	44.9
0.25	-	0.1	15	32.4	31.3	33.1	38.3	46.1	45.5
0.5	-	0.2	16.3	29.7	30.1	33.7	40.1	46.2	44.4
1.0	-	1	17.3	27.6	28.3	32.6	39.4	45.0	39.5
1.5	-	10.6	13.3	22.4	22.0	25.2	30.2	35.4	26.9
2.0	-	15.1	14.7	16.0	16.7	19.2	23.3	30.9	24.5
2.5	-	16.6	15	14.3	15.4	18.4	23.0	29.4	18.7
1.0	H	21.4	7.3	16.4	16.7	20.6	22.6	23.6	21.1
1.5	H	13.1	8	14.0	15.0	17.3	20.0	22.3	17.8
2.0	H	9.9	7.7	13.0	14.0	16.2	19.0	21.0	18.0
2.5	H	9.4	7.7	12.6	13.1	14.8	18.0	20.0	13.4
2.5	OCH <sub>3</sub>	11.4	7.7	10.2	11.0	12.4	14.1	18.0	12.9
2.5	Cl	10.4	8.7	10.3	10.8	12.4	15.2	19.0	17.0

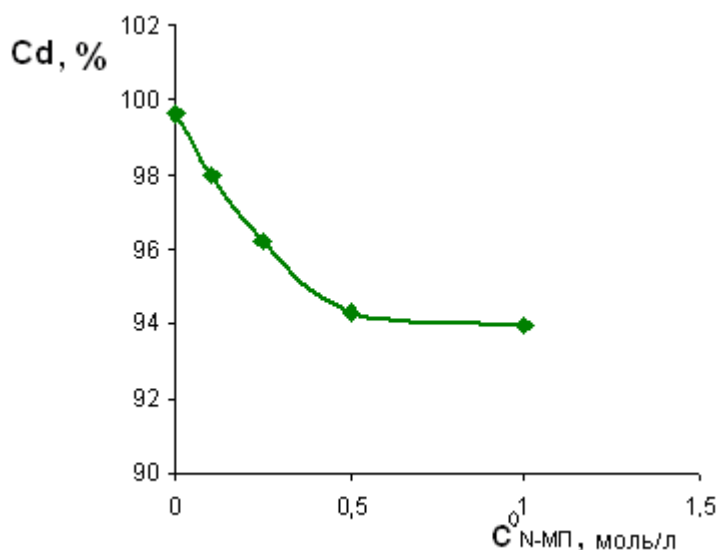


Рисунок 3.15 – Зависимость содержания кадмия в покрытии от концентрации N-метилпирролидона в сульфатном электролите.

В водных растворах для слабых комплексообразователей естественным конкурентом, искажающим результаты опытов, является вода, гидратирующая катионы кадмия. Представляло интерес рассмотреть поведение солей кадмия в присутствии лиганда в неводных средах с использованием сухих солей кадмия, практически не содержащих воды. Для этих целей использовали ацетонитрил, содержащий не более  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л воды. В этом растворителе процессы восстановления ионов кадмия как в виде простых ионов, так и в присутствии лиганда становятся более необратимыми [162]; разница потенциалов катодного и анодного пиков увеличивается на 0.32 В, при этом потенциалы восстановления сдвигаются в отрицательную область на 0.12 В (табл. 5). Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что скорость электроосаждения кадмия из метилпирролидинового электролита замедленна по сравнению с электролитом, не содержащим лиганда.

Таблица 5

Потенциалы пиков восстановления и окисления в растворах с  $C_{Cd^{2+}} = 0.002$  моль/л при различной концентрации лиганда в ацетонитриле на фоне перхлората тетрабутиламмония.

[L], моль/л	$-E_{пк}, В$	$-E_{па}, В$	$\Delta E_{ак}, В$
0	0.80	0.32	0.48
0.05	0.85	0.20	0.65
0.10	0.90	0.20	0.70
0.20	0.92	0.12	0.80

Таким образом, выявлена отчетливая зависимость кинетических параметров электроосаждения кадмия от концентрации в растворе N-МП: значительное уменьшение тока обмена и торможение процесса, связанное с комплексообразованием в объеме раствора (при  $c_L^0 \leq 0.5$  моль/л) и адсорбцией молекул лактама на поверхности электрода (при  $0.5 < c_L^0 \leq 2.5$  моль/л). С ростом объемной концентрации лактама увеличивается заторможенность электрохимической реакции, степень заполнения поверхности кадмиевого катода молекулами добавки возрастает практически от 0 до 0.8. Проведенные

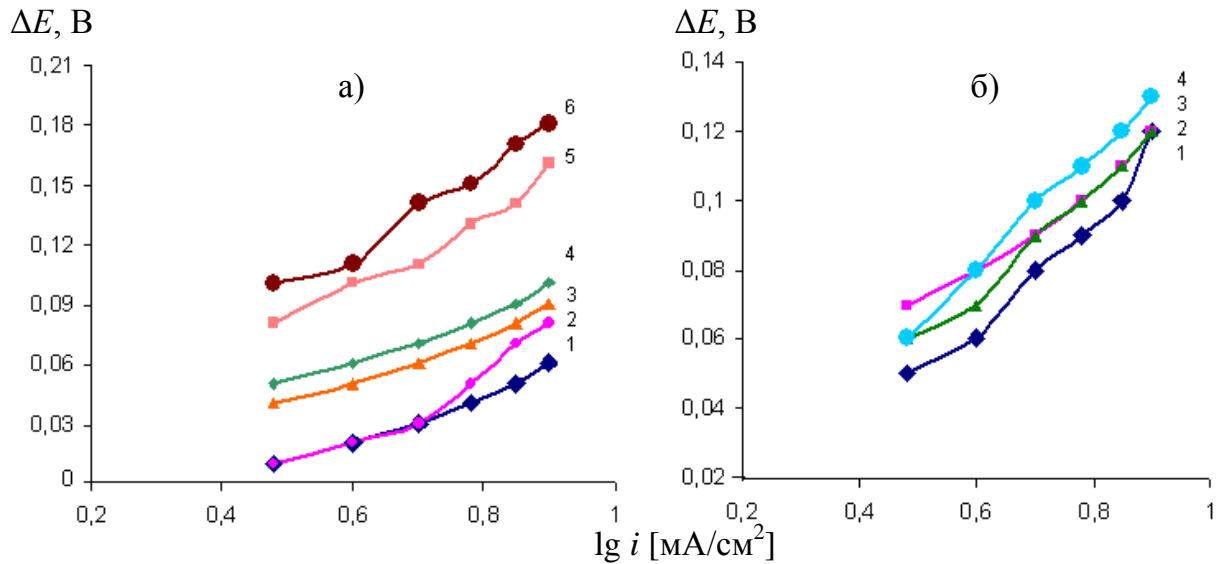


аналитические исследования подтверждают включение N-МП в состав осадка: процент кадмия в покрытии уменьшается с 99.6% до 93.9%. На следующем этапе исследования представляло интерес рассмотреть совместное действие лактама с другими поверхностно-активными добавками на процесс электроосаждения кадмия.

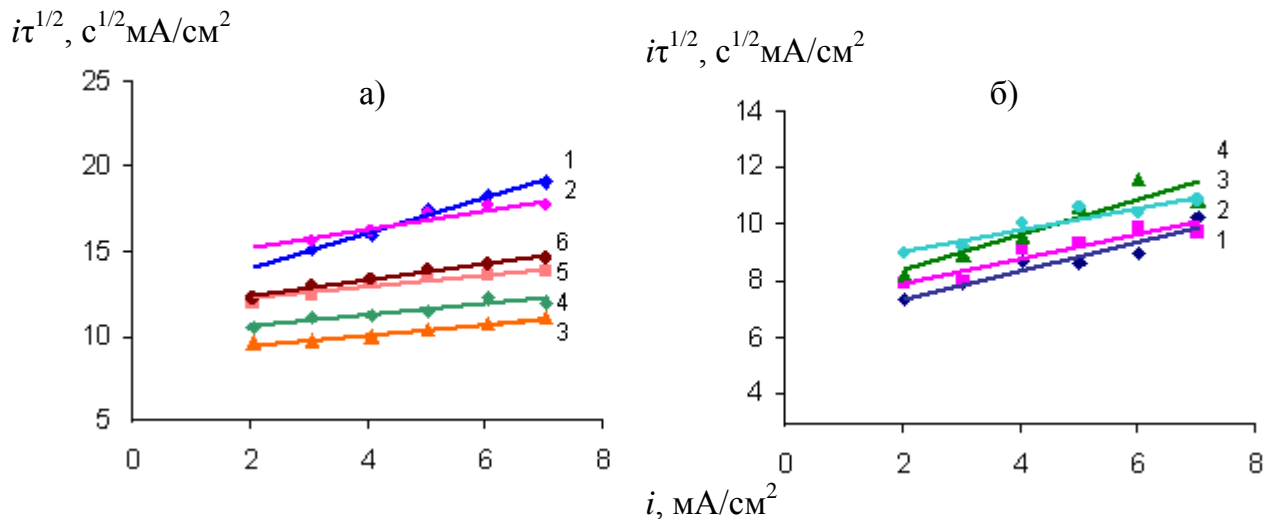
### 3.1.3 Зависимость кинетики электроосаждения кадмия, микроструктуры и свойств покрытий от природы и строения ПАВ

Было изучено влияние N-(2'-гидроксibenзил)анилина и его производных с электронодонорным ( $R = OCH_3$ ) и электроноакцепторным ( $R = Cl$ ) заместителями в *n*-положении анилинового кольца на кинетику электроосаждения кадмия из водных и водно-метилпирролидоновых растворов, содержащих N-МП от 0.5 до 2.5 моль/л [168]. Введение добавок в водно-органические электролиты приводит к монотонному росту поляризации процесса электровосстановления ионов Cd(II) (рис. 3.16 а, б).

В отличие от чистых водно-органических электролитов, в присутствии добавок при всех изученных составах смешанного растворителя зависимости  $i\tau^{1/2} - i$  носят восходящий характер (рис. 3.17) и линеаризуются в координатах  $i\tau - \tau^{1/2}$ , что указывает на участие в электродной реакции комплексных форм, восстанавливающихся из адсорбционного слоя. Происходит увеличение переходного времени, что свидетельствует о большей затрудненности процесса электровосстановления. Плотности тока обмена  $i_0$ , определенные по линейным участкам зависимостей  $\Delta E_n - \lg i$ , снижаются с ростом  $c_L^0$ , но при этом имеют более высокие значения (рис. 3.10 а, кривая 2) по сравнению с водно-метилпирролидоновым электролитом без добавки.



**Рисунок 3.16** - Зависимость начальной поляризации  $\Delta E$  кадмиевого катода от логарифма плотности тока  $\lg i$  при электроосаждении кадмия из сульфатных электролитов, содержащих а) N-(2'-гидроксибензил)анилин (R=H) (1) и N-метилпирролидон при  $c^{\circ}_{\text{N-МП}}$  (моль/л): 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6); б) 2 моль/л N-МП и производное анилина с R = OCH<sub>3</sub> (1) и R = Cl (2), 2.5 моль/л N-МП и производное анилина с R = OCH<sub>3</sub> (3) и R = Cl (4).



**Рисунок 3.17** - Зависимость произведения  $i\tau^{1/2}$  от плотности тока  $i$  в сульфатных электролитах, содержащих а) N-(2'-гидроксибензил)анилин (R = H) (1) и N-метилпирролидон при  $c^{\circ}_{\text{N-МП}}$  (моль/л): 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6); б) 2 моль/л N-МП и ПАВ с R = OCH<sub>3</sub> (1) и R = Cl (2), 2.5 моль/л N-МП и ПАВ с R = OCH<sub>3</sub> (3) и R = Cl (4)

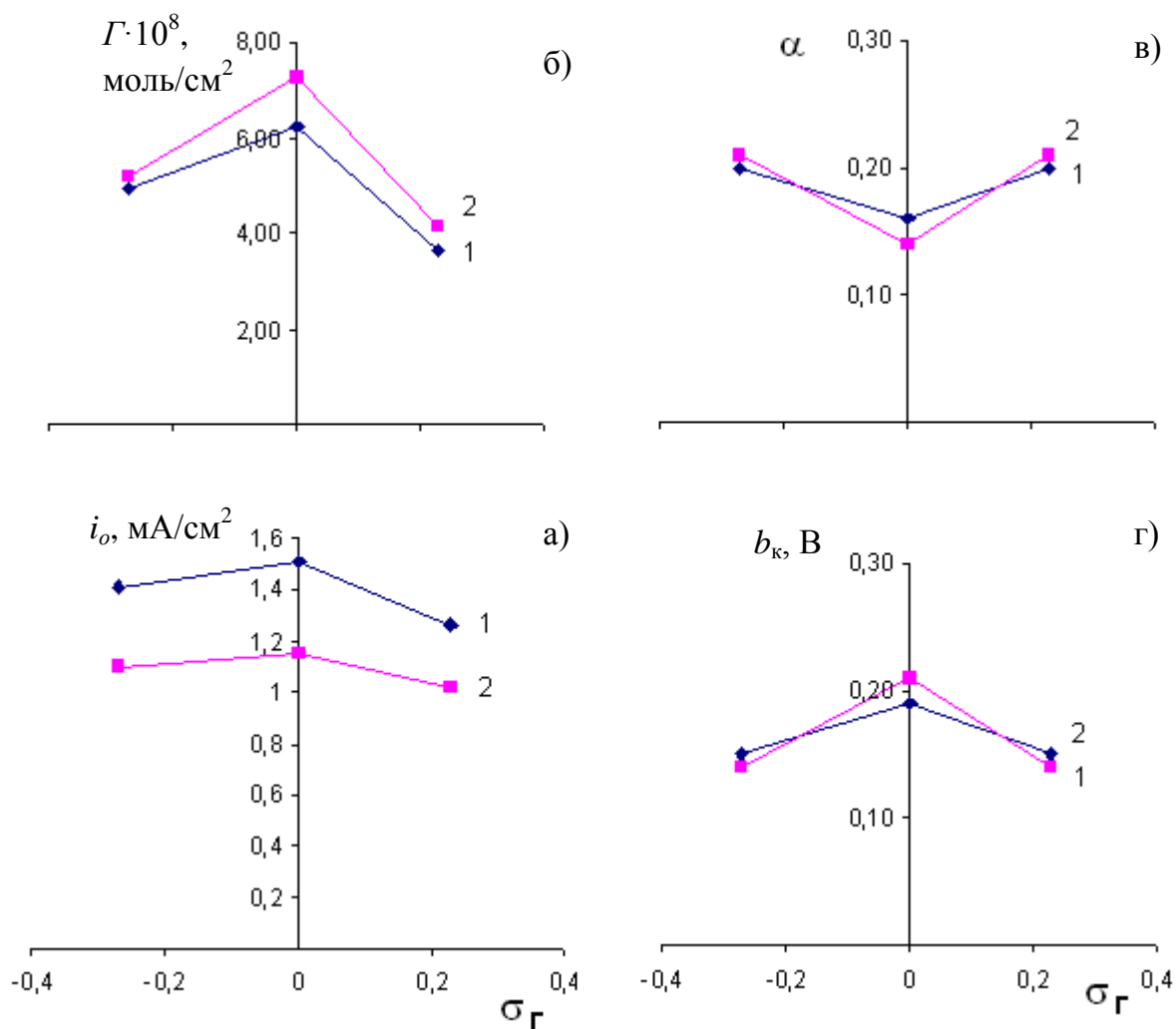
Емкостные измерения (рис. 3.14, табл. 4) также свидетельствуют об усилении адсорбции при совместном присутствии в электролите N-МП и производного анилина с  $R = H$ : декремент емкости  $\Delta C$ , характеризующий интенсивность адсорбционного взаимодействия компонентов электролита с поверхностью катода, повышается с увеличением содержания N-МП в растворе. При этом происходит снижение величины пика адсорбции-десорбции (табл. 4).

Изучение закономерностей разряда ионов металла в водно-органических электролитах при наличии на электроде адсорбционного слоя, состоящего из различных по природе и строению молекул ПАВ, представляет достаточно сложную задачу. Электрохимическое выделение металлов из электролитов, содержащих ПАВ, связано с проникновением ионов металла через комбинированный адсорбционный слой на электроде. Неизбежными следствиями совместной адсорбции являются конкуренция за свободные места и межмолекулярные взаимодействия разного рода в адсорбционном слое. В присутствии адсорбированных ионов, способных к деформации, степень необратимости процесса восстановления катионов резко уменьшается, что наблюдается в наших опытах при концентрациях N-МП  $c_L^0 < 1.5$  моль/л (рис. 3.13 б, кривая 2). Это может быть следствием как смещения  $\psi'$ -потенциала в положительную сторону, так и уменьшения энергии активации за счет протекания разряда через активированный комплекс, что является более вероятной причиной наблюдаемого явления. В результате эффективность МП в присутствии N-(2'-гидроксибензил)анилина при  $c_L^0 < 1.5$  моль/л ниже, а при  $c_L^0 > 1.5$  моль/л выше, чем без добавки (рис. 3.10 б, кривая 2). При высоких концентрациях лактама в смешанном электролите ( $c_L^0 > 1.5$  моль/л) наблюдается увеличение адсорбции электроактивных комплексов  $\Gamma$  (рис. 3.13 а, кривая 2), рост необратимости электродной реакции и степени заполнения поверхности  $\theta'$  (рис. 3.13 в, г, кривые 2).

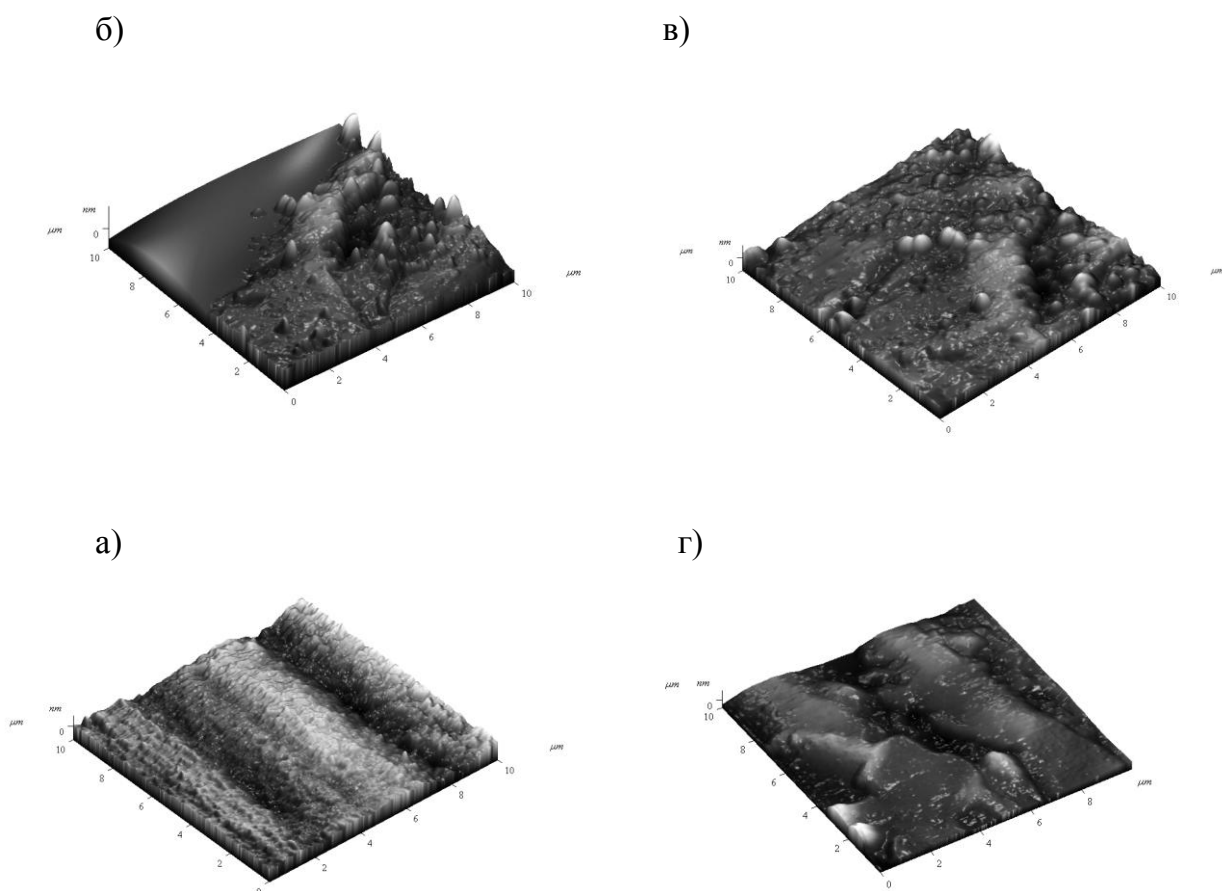
Введение электронодонорного ( $R = OCH_3$ ) и электроноакцепторного ( $R = Cl$ ) заместителей в  $n$ -положение анилинового кольца молекулы N-(2'-

гидроксибензил)анилина незначительно влияет на кинетические параметры электродного процесса в сульфатных водно-метилпирролидоновых электролитах с высоким содержанием циклического лактама ( $c_L^0 = 2$  и  $2.5$  моль/л). Однако, можно выявить определенные тенденции влияния изменения электронной плотности на реакционном центре молекулы замещенного анилина на кинетические параметры катодного процесса (рис. 3.18). Введение электронодонорного ( $R = \text{OCH}_3$ ,  $\sigma = -0.27$ ) и электроноакцепторного ( $R = \text{Cl}$ ,  $\sigma = 0.23$ ) заместителей приводит к некоторому снижению скорости электродного процесса (рис. 3.18 а), увеличению декремента емкости  $\Delta C$  (рис. 3.14), снижению Гиббсовой адсорбции  $\Gamma$  (рис. 3.18 б), росту коэффициента переноса  $\alpha$  (рис. 3.18 в) и уменьшению углового коэффициента  $b_k$  (рис. 3.18 г). Изменение концентрации N-МП незначительно влияет на ход данных зависимостей [168].

Исследование топологии поверхностей кадмий-органических пленок методом АСМ в прерывисто-контактном режиме с одновременной визуализацией рельефа и фазового контраста выявило различие в составах анализируемых осадков (рис. 3.19). Сравнение 3D сканов поверхности чистого кадмия (рис. 3.19 а) и металлоорганических покрытий (рис. 3.19 б, в) позволяет заметить существенные изменения в структуре осадков – размерах зерен и однородности поверхности. В случае металлического осадка ярко выражены конусоподобные зерна высотой до 10 нм. При изменении состава пленки (включении N-МП) наблюдается преимущественный рост отдельных островков высотой до 40 нм. Увеличение концентрации лактама в электролите кадмирования приводит к изменению структуры наноразмерного покрытия: происходит выравнивание островков по всему периметру скана, уменьшается их высота (рис. 3.19 б, в). Дополнительное введение N-(2'-гидроксибензил)анилина в состав сульфатного электролита существенного влияния на структуру осадка не оказывает (рис. 3.19 г), наблюдается лишь небольшое уменьшение размеров зерен включаемого металла и укрупнение пор внутри пленки.



**Рисунок 3.18** - Зависимость тока обмена  $i_0$  реакции разряда ионов кадмия (а), адсорбции  $\Gamma$  электроактивных комплексов (б), коэффициента переноса  $\alpha$  (в), углового коэффициента тафельской зависимости  $b_k$  (г) от константы Гаммета  $\sigma_r$  при электроосаждении кадмия в водно-органическом электролите, содержащем производные анилина с  $R = \text{OCH}_3$  и  $R = \text{Cl}$ , при  $c_{\text{N-МП}}^0$  (моль/л): 2.0 (1) и 2.5 (2).



**Рисунок 3.19** - АСМ сканы кадмиевых покрытий, полученных из стандартного электролита (а), в присутствии N-МП 0.25 моль/л (б) и 0.5 моль/л (в), 0.5 моль/л + N-(2'-гидроксибензил)анилин  $10^{-3}$  моль/л (г)

Анализ трибологических свойств электрохимических покрытий, полученных из стандартного электролита кадмирования, из водно-метилпирролидинового электролита (1 моль/л) и с добавкой N-(2'-гидроксибензил)анилина показало, что значения коэффициента трения ( $f_{тр}$ ) чистого кадмия значительно отличаются от  $f_{тр}$  осадков, сформированных в присутствии ПАВ. Органические молекулы, вовлекаясь в состав покрытия при электроосаждении, приводят к снижению коэффициента трения (табл. 6).

Таблица 6

Зависимость коэффициента трения кадмиевых покрытий от времени испытания и состава электролита

Время испытания, с	Коэффициент трения $f_{тр}$ покрытий, полученных из		
	стандартного электролита	водно-пирролидинового электролита, $c^{\circ}_L = 1$ моль/л	водно-органического электролита с добавкой N-(2'-гидроксибензил)анилина
200	0.54	0.45	0.38
400	0.56	0.45	0.4
800	0.56	0.42	0.44

Таким образом, можно заключить, что присутствие добавки N-(2'-гидроксибензил)анилина несколько ослабляет действие N-МП, но в то же время приводит к увеличению необратимости электродной реакции. Введение электронодонорного ( $R = OCH_3$ ) и электроноакцепторного ( $R = Cl$ ) заместителей в *n*-положение анилинового кольца молекулы N-(2'-гидроксибензил)анилина существенного влияния на кинетические параметры электродного процесса не оказывает. Выявлено улучшение триботехнических характеристик и микроструктуры кадмиевых покрытий, полученных в присутствии N-МП и N-(2'-гидроксибензил)анилина.

Медь является более положительным металлом, чем кадмий, и повсеместно используется как защитно-декоративное покрытие, для формирования токоведущего слоя печатных плат, а также в механизмах трения. Поэтому изучение электровосстановления меди в присутствии лактамов представляет значительный интерес для получения покрытий с улучшенными противоизносными и прочностными характеристиками.

## 3.2 Влияние природы и строения органических добавок на закономерности формирования медьорганических покрытий их физико-механические свойства

### 3.2.1 Особенности влияния концентрации N-метилпирролидона на кинетику катодного процесса

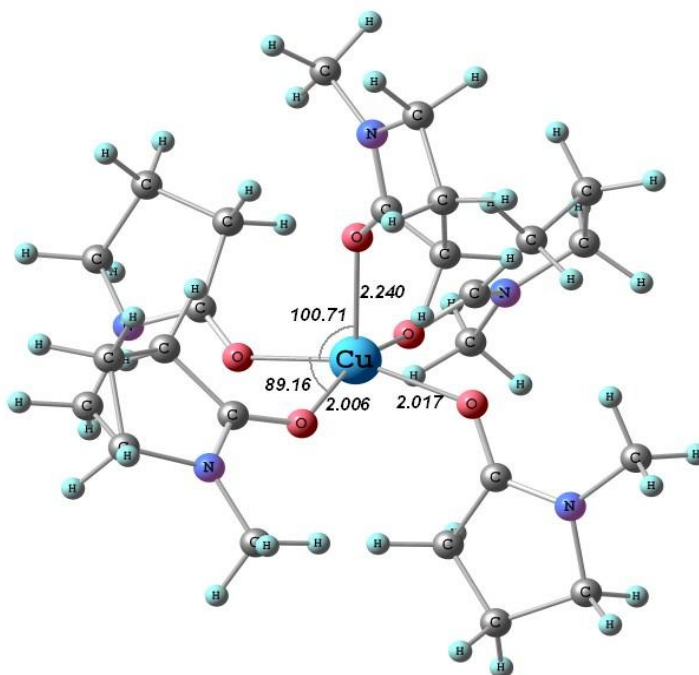
Возможность образования комплексов катионов меди Cu(II) с N-МП в водном растворе изучали методикой измерения бестоковых потенциалов и методом компьютерного моделирования. В расчетах рассматривали структуры с двумя, четырьмя и пятью молекулами N-МП, а также водные кластеры с пятью и шестью молекулами воды. Полные и относительные энергии образования комплексов представлены в таблице 7. Наиболее устойчивый комплекс меди с добавкой содержит пять молекул N-МП и имеет пирамидальную структуру – Cu-5p, расчеты характеризуют состояние в газовой фазе (табл. 7, рис. 3.20).

**Таблица 7**

Полные энергии  $E_{tot}$ , энергии образования  $E_b$  (в а.е.), и относительные энергии образования  $\Delta E_b$  (в ккал/моль) комплексов Cu(II) с N-МП и водой по данным UB3PW91/6-311+G\*расчетов

Структура	$-E_{tot}$	$-E_b$	$\Delta E_b$
Cu-6w	2098.45	354.51	0.00
Cu-5w	2022.00	331.02	23.49
Cu-2p-3w	2521.07	230.87	123.64
Cu-4p	2944.22	434.03	-79.52
Cu-5p	3270.27	451.30	-96.79





**Рисунок 3.20** – UB3PW91/6-311+G\* оптимизированная структура комплекса Cu-5p в газовой фазе. Длины связей даны в ангстремах, углы - в градусах.

В водных растворах солей Cd(II) и Cu(II) с N-метилпирролидоном происходит обмен молекул воды из координационной сферы катиона на молекулы органического вещества:

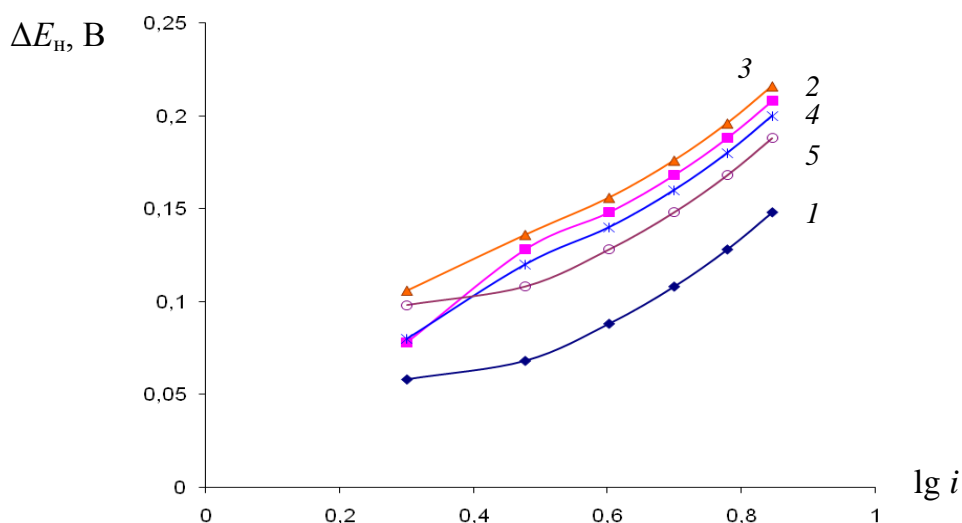


где X= Cd, Cu.

Возможность экспериментального обнаружения комплексов с лактамом зависит от того, в какую сторону смещено равновесие в этой реакции. Если равновесие смещено в сторону образования аквакомплексов, то комплексы с N-МП экспериментально наблюдаться не будут. Этим можно объяснить тот факт, что комплексы меди не удалось обнаружить, используя метод измерения бестоковых потенциалов и УФ-спектроскопию растворов, в то время как для комплексов кадмия опытным путем было установлено координационное число, согласующееся с результатами компьютерного моделирования.

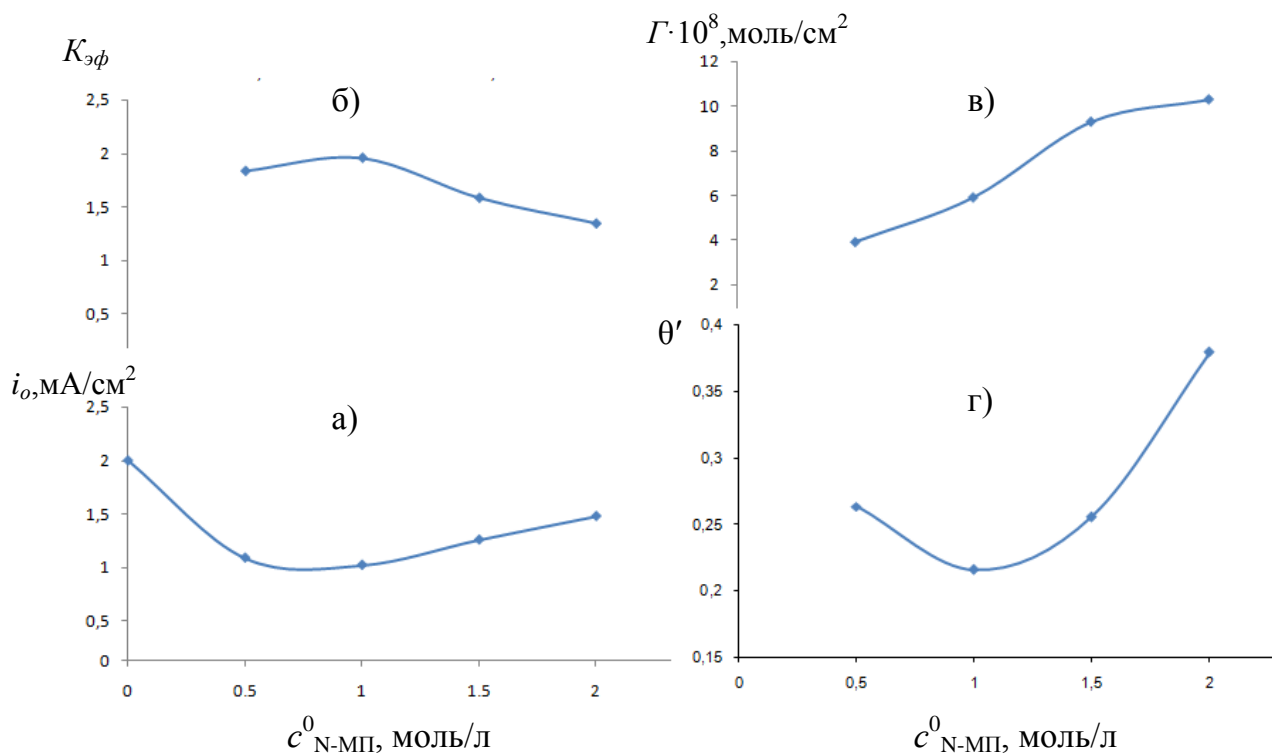
Исследования электроосаждения меди в присутствии лактама проводили в релаксационном режиме. Начальную поляризацию медного катода  $\Delta E_n = E_0 - E_i$  (где  $E_0$  и  $E_i$  – соответственно бестоковый потенциал и потенциал электрода

под током) находили по осциллограммам «потенциал-время», на которых при всех изученных плотностях поляризующего тока  $i$  и концентрациях неводного компонента смеси  $c_L^0$  регистрировалась единственная волна восстановления ионов металла. Наличие тафельевых участков на зависимостях  $\Delta E_n$  от  $\lg i$  (рис. 3.21) показывает, что в начальные моменты времени скорость электровосстановления ионов меди определяется электрохимической стадией разряда-десольватации.



**Рисунок 3.21** – Зависимость начальной поляризации  $\Delta E_n$  медного катода от логарифма плотности тока  $\lg i$  при электровосстановлении ионов меди из сульфатного электролита в присутствии N-метилпирролидона при  $c_{N-МП}^0$  (моль/л): 0 (1); 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4); 2 (5).

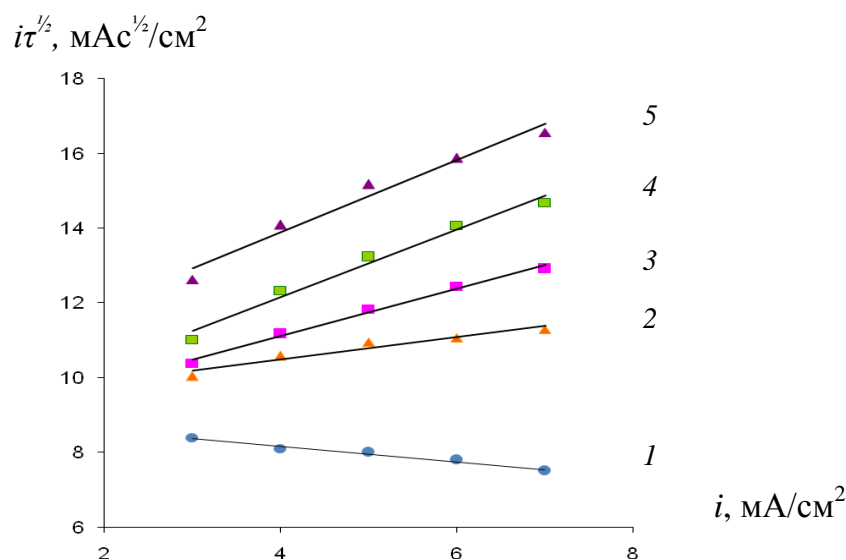
Из представленных на рисунке 3.22 данных видно, что N-МП при введении в сульфатный электролит меди тормозит электродную реакцию ( $K_{эф} > 1$ ) во всей области изученных концентраций. Полученные нами из графиков  $\Delta E_n - \lg i$  значения тока обмена  $i_0$  реакции разряда ионов меди зависят от состава водно-органической смеси. Зависимость тока обмена (рис. 3.22 а) от концентрации добавки в объеме раствора имеет минимум при  $c_L^0 = 1$  моль/л, с увеличением содержания лактама ток обмена несколько возрастает.



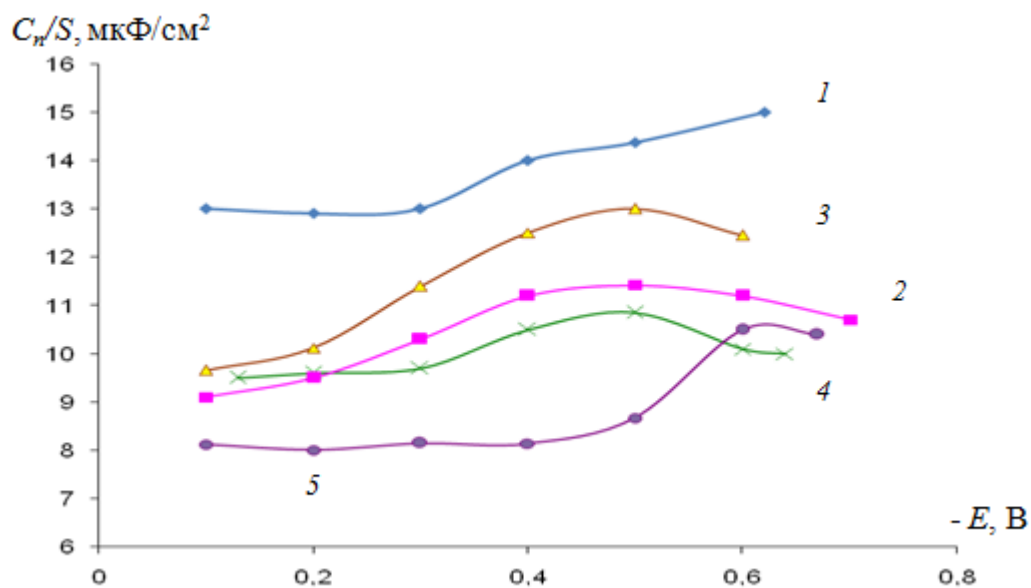
**Рисунок 3.22** – Зависимость тока обмена разряда ионов меди (а), коэффициента эффективности  $K_{эф}$  (б), Гиббсовой адсорбции  $\Gamma$  (в) и эффективной степени заполнения поверхности  $\theta'$  медного катода (г) от концентрации N-МП.

Согласно результатам хронопотенциометрии в чистом сульфатном электролите произведение  $i\tau^{1/2}$  линейно уменьшается с ростом плотности поляризующего тока  $i$  (рис. 3.23, прямая 1). Это может быть следствием участия в разряде комплексов меди с анионами  $SO_4^{2-}$  [163]. Как известно [170], для сульфат-ионов характерно образование ионных пар в системе катион  $Cu^{2+}$  – анион  $SO_4^{2-}$ , а также многоядерных комплексов с ионами меди. На возможность формирования в поверхностном слое таких ассоциатов косвенно указывают данные импедансных измерений (рис. 3.24), согласно которым электродная реакция протекает в области потенциалов адсорбции сульфат-ионов при положительном заряде поверхности Cu-электрода.\*

\*Вывод о знаке заряда поверхности меди в условиях электровосстановления сделан на основе  $\phi$ -шкалы потенциалов путем сопоставления величин потенциала электрода, поляризованного током, и нулевой точки меди, которая в подкисленных водных растворах составляет -0.26 В [29].



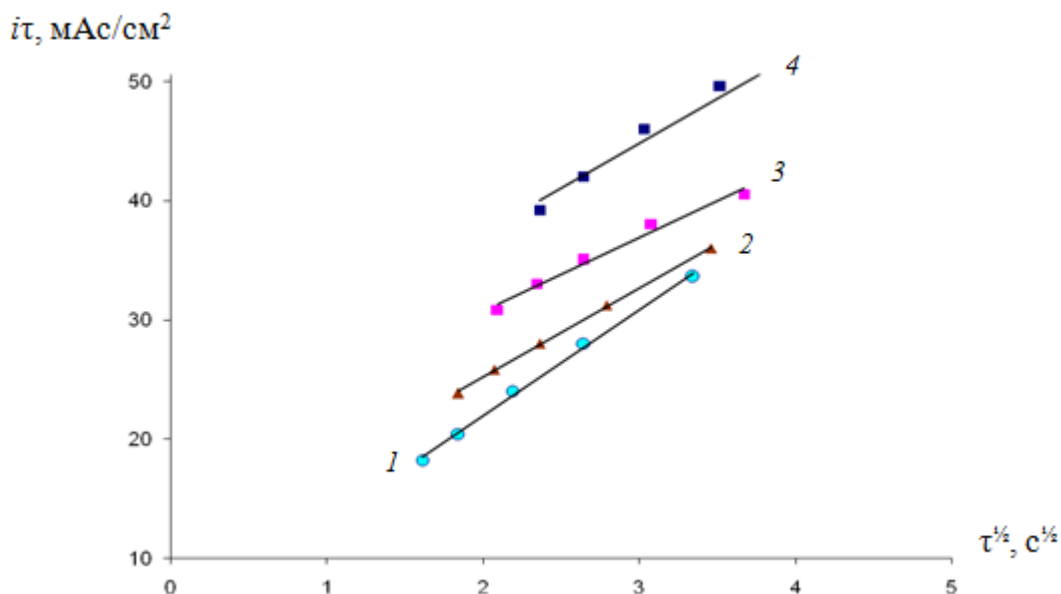
**Рисунок 3.23** – Зависимость произведения  $it^{1/2}$  от плотности тока  $i$  при электровосстановлении ионов меди из сульфатного электролита в присутствии N-метилпирролидона при  $c_{\text{N-МП}}^0$  (моль/л): 0 (1); 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4); 2 (5).



**Рисунок 3.24** – Кривые дифференциальной ёмкости Cu-катода в 0.1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при концентрации N-МП  $c_L^0$  (моль/л): 0 (1); 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4); 2 (5).

Введение в раствор N-метилпирролидона и увеличение его концентрации от 0.5 до 2 моль/л меняет не только скорость, но и механизм электродного процесса: произведение  $i\tau^{1/2}$  линейно увеличивается с ростом  $i$  (рис. 3.23, прямые 3-6). Поскольку сама добавка электрохимически инертна, рост  $\tau$  можно связать только с разрядом адсорбированных комплексов N-МП с катионами меди.

Зависимость переходного времени  $\tau$  от  $i$  линейризуется в функциональных координатах  $i\tau - \tau^{1/2}$  (рис. 3.25). Согласно [163], это подтверждает участие в электродной реакции комплексных частиц, восстанавливающихся из адсорбционного слоя. Наблюдаемое торможение процесса (рис. 3.22 а, б) может быть связано с блокированием катода и сдвигом  $\Psi'$ -потенциала при адсорбции формирующихся на электроде комплексов меди  $\text{Cu}^{2+}$  с молекулами N-МП. Гиббсову адсорбцию  $\Gamma$  электроактивных комплексов (рис. 3.22 в) находили экстраполяцией  $i\tau - \tau^{1/2}$ -прямых на  $\tau = 0$ . В электролите меднения она возрастает, максимальное значение достигается при наибольшей концентрации N-МП  $c_L^0 = 2$  моль/л.



**Рисунок 3.25** – Зависимость произведения  $i\tau$  от корня квадратного из переходного времени  $\tau^{1/2}$  в сульфатном электролите меднения, содержащем N-метилпирролидон при  $c_{\text{N-МП}}^0$  (моль/л): 0.5 (1); 1 (2); 1.5 (3); 2 (4).

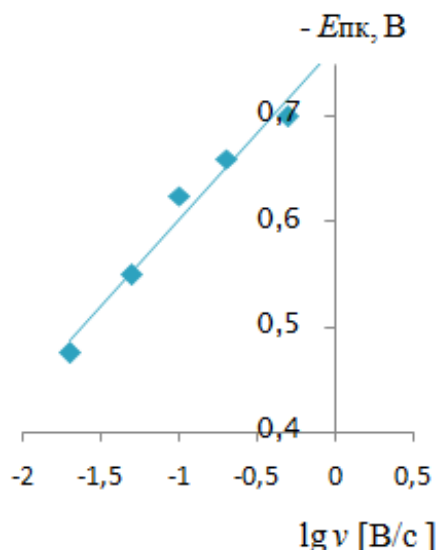
Данные импедансных измерений (рис. 3.24) свидетельствуют о преимущественной адсорбции молекул МП на медном катоде: во всем изученном интервале  $c^{\circ}_{N-МП}$   $C$ ,  $E$ -кривые располагаются ниже фоновой кривой. При потенциале восстановления меди (от  $-0.15$  В до  $-0.2$  В), добавка адсорбируется на электроде как типичное поверхностно-активное вещество, раздвигая обкладки двойного электрического слоя и увеличивая его толщину. Величина эффективной степени заполнения поверхности электрода  $\theta$  имеет невысокие значения (порядка 0.3) и является функцией состава электролита (рис. 3.22 г), максимальное заполнение поверхности соответствует наибольшей объемной концентрации N-МП.

Следует заметить, что введение метилпирролидона в сульфатный электролит существенно не меняет форму ЦВА-кривых электровосстановления ионов меди. С ростом концентрации лактама потенциал пика восстановления незначительно уменьшается, наблюдается увеличение пика катодного тока и уменьшение отношения  $I_a / I_k$ , что говорит о росте необратимости процесса (табл. 8). Критерий Семерано  $X$  возрастает с 0.52 до 0.58, свидетельствуя об адсорбционных затруднениях реакции. Потенциал максимума зависит от скорости развертки и сдвигается с ростом  $\nu$  в сторону более отрицательных значений (рис. 3.26), что также характерно для необратимых процессов.

**Таблица 8**

Зависимость тока катодного пика, отношения  $I_a/I_k$ , потенциала пика восстановления, разности потенциалов пиков окисления и восстановления, критерия Семерано от концентрации N-метилпирролидона в растворах с  $\text{CuSO}_4$  0.01 М,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 М. Скорость развертки потенциала 200 мВ/с

$[L]$ , моль/л	$I_k$ , мкА	$I_a / I_k$	$-E_{\text{пк}}$ , В	$\Delta E_{\text{ак}}$ , В	$X$
0	46±4.9	1.48	0.6±0.032	0.825	0.34
0.01	50±6.0	1.02	0.66±0.055	0.875	0.52
0.05	54±7.1	0.94	0.675±0.058	0.875	0.56
0.1	56±6.2	0.75	0.7±0.067	0.935	0.53
0.5	86±12	0.43	0.7±0.065	0.913	0.55
1	104±18.7	0.31	0.7±0.059	0.882	0.58
2	154±23	0.23	0.7±0.075	0.825	0.56

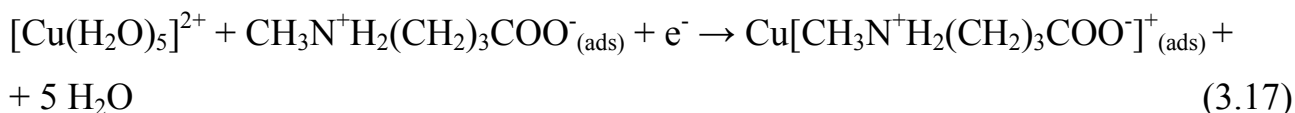


**Рисунок 3.26** – Зависимость потенциала катодного пика от логарифма скорости развертки при электровосстановлении катионов меди из раствора состава:  $\text{CuSO}_4$  0.01M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, N-МП 0.01M.

Известно [171], что разряд двухвалентных ионов меди на платиновом катоде в сульфатном электролите происходит по стадийному механизму:



с замедленной стадией присоединения первого электрона. На стадийный характер электрохимических реакций оказывают влияние вводимые в электролит добавки, главным образом, органической природы. Исходя из предложенного в [3] механизма гидролитического раскрытия цикла лактама можно предположить, что в кислой среде в прикатодной области формируется биполярный ион N-метиламиномасляной кислоты, который участвует в разряде комплексов меди и включается в осадок совместно с атомами металла:



Таким образом, выявлено, что для меди, как для менее активного чем кадмий металла, характерны более низкие значения степени заполнения поверхности катода молекулами N-МП, отсутствует комплексообразование с

добавкой в объеме электролита. С увеличением концентрации лактама необратимость электровосстановления ионов меди усиливается, вероятно, вследствие уплотнения адсорбционной пленки.

### 3.2.2 Роль строения ПАВ и состава водно-органического электролита в кинетике электроосаждения и физико-механических свойствах медных покрытий

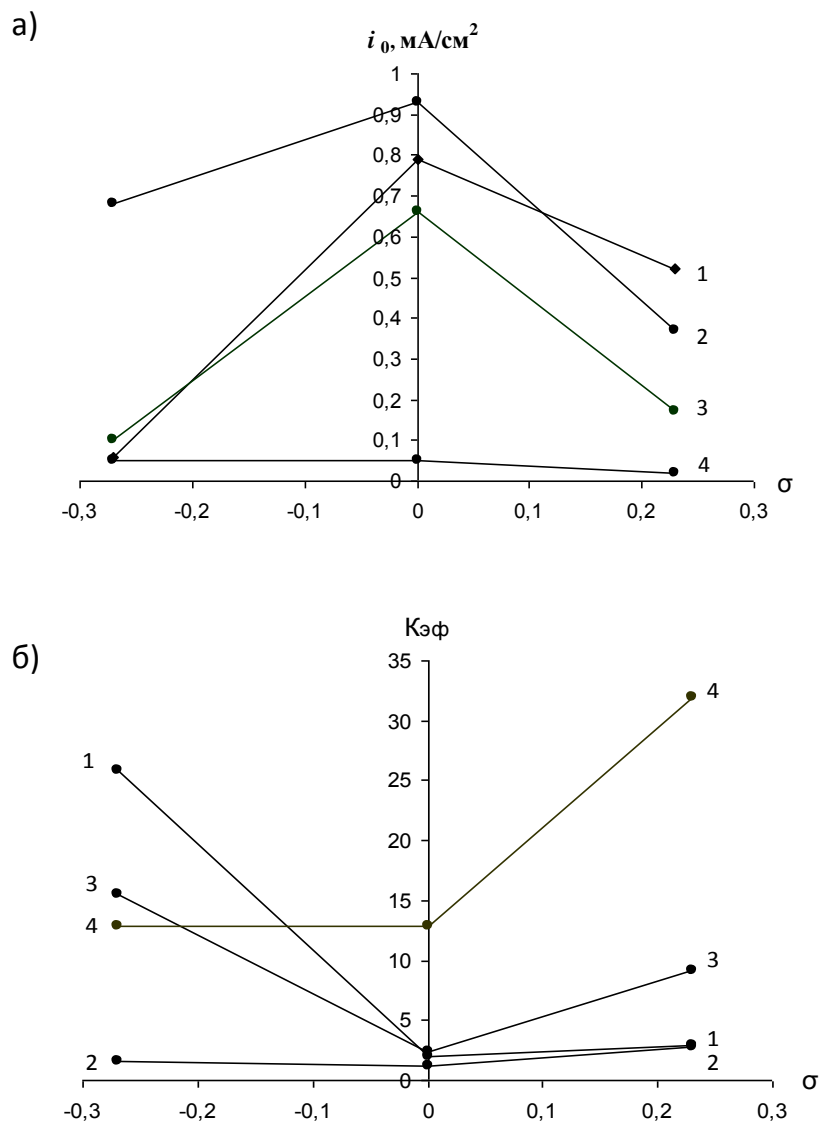
Изучали влияние N-(2'-гидроксibenзил)анилина и его производных на электроосаждение меди из водного и водно-метилпирролидинового электролитов с различной концентрацией неводного компонента раствора [172]. Введение в сульфатный электролит органических добавок серии производных анилина приводит к значительному торможению электродной реакции и, как следствие, улучшению внешнего вида осадков. На рисунке 3.27 а представлена зависимость плотности тока обмена  $i_0$  реакции восстановления ионов меди от полярных свойств заместителя в молекуле добавки. Согласно величинам  $i_0$ , определенных экстраполяцией тафелевых зависимостей на  $\Delta E = 0$ , введение добавок в электролит меднения приводит к снижению скорости электровосстановления катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии производных анилина как с электроноакцепторным ( $R = \text{Cl}$ ), так и с электронодонорным ( $R = \text{OCH}_3$ ) заместителями в *n*-положении бензольного кольца.

Появление излома на зависимости  $i_0 - \sigma$  при  $\sigma = 0$  (рис. 3.27 а) может быть следствием изменения характера связи металл – лиганд в формирующихся в поверхностном слое комплексах при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям в молекуле добавки [173]. Как известно [174], прочность подобной связи зависит от двух факторов:

- 1)  $\sigma$ -связывания, которому способствует повышение эффективного отрицательного заряда на донорном центре;
- 2)  $\pi$ -связывания, являющегося результатом включения *d* (или *p*)-орбит металла в общую молекулярную орбиту с  $\pi$ -электронами ненасыщенного



лиганда.  $\pi$ -связыванию способствует пониженная электронная плотность на донорном центре лиганда, так как при этом донором  $\pi$ -электронов является металл, а акцептором – лиганд. В незамещенном соединении оба типа связывания примерно равноценны.

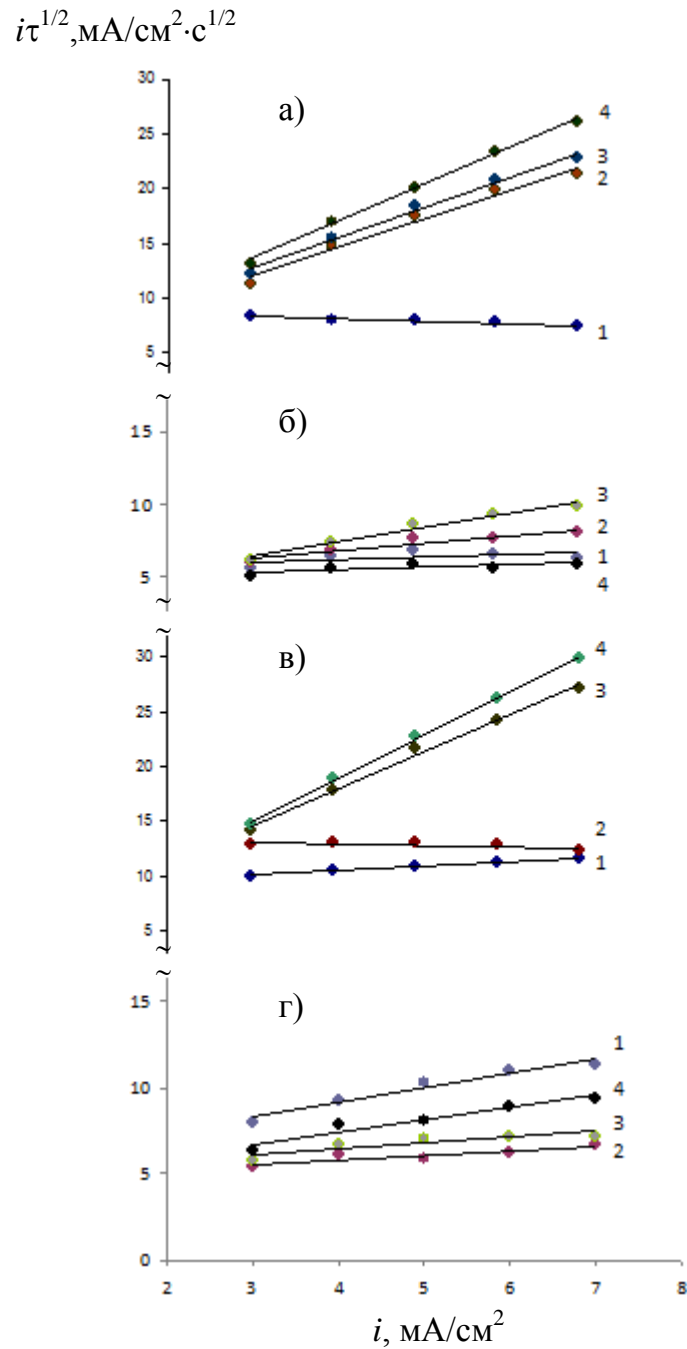


**Рисунок 3.27** – Зависимость тока обмена  $i_0$  реакции разряда ионов меди (а) и коэффициента эффективности  $K_{эф}$  (б) от  $\sigma$ -констант Гаммета производных N-(2'-гидроксибензил)анилина ( $c_{доб.}^0 = 10^{-3}$  моль/л) при электроосаждении меди из сульфатного электролита с  $c_{N-МП}^0$ : 0 (1), 0.1 (2), 0.5 (3) и 1 (4) моль/л.

Как следует из полученных данных (рис. 3.27 б), в присутствии всех изученных органических добавок происходит торможение реакции разряда ( $K_{\text{эф}} > 1$ ). Следует отметить, что в водном электролите максимальной эффективностью обладает производное анилина с  $R = \text{OCH}_3$  (рис. 3.27 б, прямая 1, левая ветвь), в присутствии которого происходит снижение скорости электровосстановления в 15 раз по сравнению с фоновым электролитом. Такое резкое торможение реакции разряда катионов меди(II) может быть связано с эффективной адсорбцией молекул добавки или ее комплексов с катионами меди на поверхности Cu-катада.

Подтверждением выдвинутому предположению является анализ данных хронопотенциометрии. Так, в водном электролите в присутствии производных N-(2'-гидроксибензил)анилина произведение  $it^{1/2}$  закономерно увеличивается с ростом  $i$  (рис. 3.28 а), что указывает на преимущественное электровосстановление адсорбированных на электроде комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с органическими компонентами раствора. Причем, судя по аномально высокой эффективности добавки с электронодонорным заместителем в анилиновом кольце ( $R = \text{OCH}_3$ ), координация катионов меди(II) с молекулами ПАВ происходит за счет образования  $\sigma$ -связи. Увеличение электронодонорных свойств заместителя в молекуле добавки из-за роста  $\sigma$ -связывания с ионами металла способствует упрочнению электроактивных комплексов, усилению их адсорбционного взаимодействия с поверхностью катода и, соответственно, к значительному торможению процесса электровосстановления.

В предыдущем параграфе было показано, что введение N-метилпирролидона в электролит меднения приводит к значительному торможению процесса электроосаждения, поэтому представляло интерес изучение совместного действия лактама и производных N-(2'-гидроксибензил)анилина на электровосстановление ионов меди из сульфатных систем.



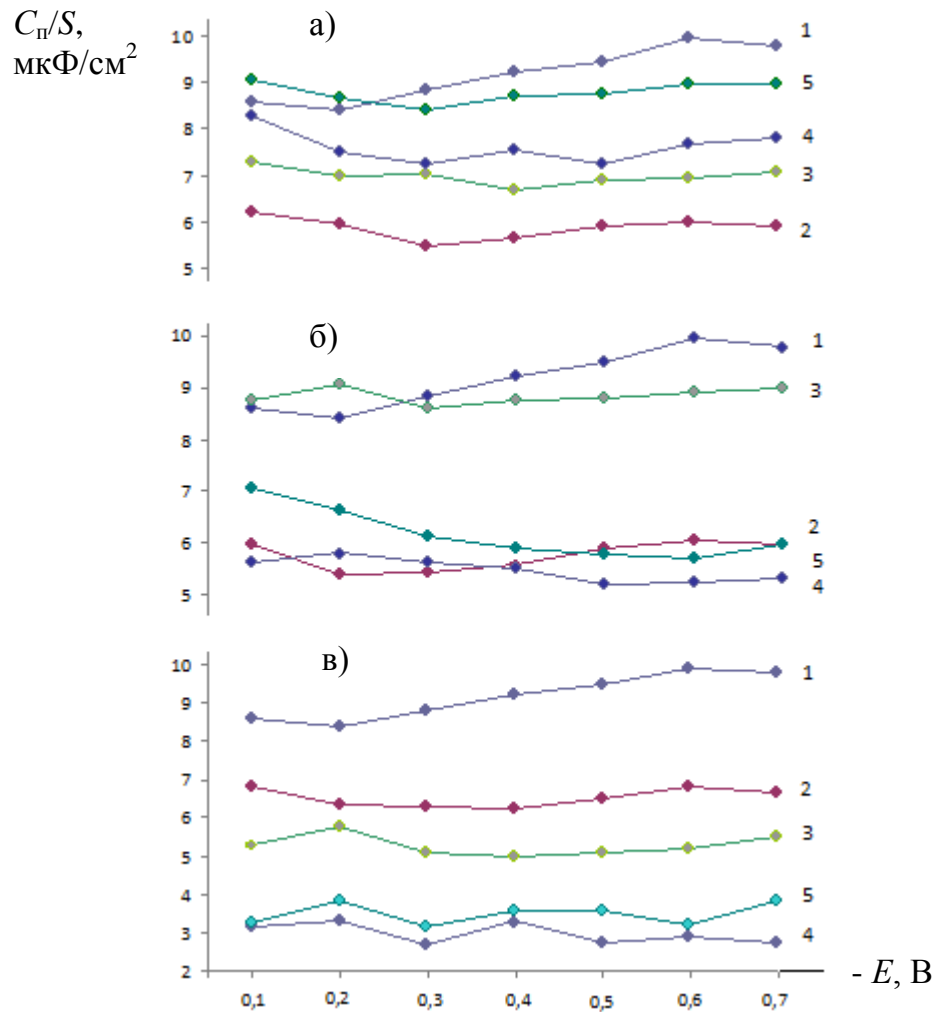
**Рисунок 3.28** – Зависимость произведения  $i\tau^{1/2}$  от плотности поляризующего тока  $i$  в электролитах с содержанием N-МП 0 (а), 0.1 (б), 0.5 (в), и 1 моль/л (г) без (1) и в присутствии добавок со следующими заместителями (R) в анилиновом кольце: R = H (2), Cl (3), OCH<sub>3</sub> (4).

Согласно полученным данным, эффективность производных анилина зависит от концентрации циклического лактама. Введение N-метилпирролидона в минимальной концентрации ( $c_{\text{N-МП}}^0 = 0.1$  моль/л) приводит к снижению чувствительности зависимости  $i\tau^{1/2} - i$  (рис. 3.28 б), что может быть следствием протекания процесса электровосстановления в условиях линейной диффузии. По-видимому, в этих условиях возрастает роль координации молекул N-МП с молекулами добавок в объеме электролита, что снижает их адсорбционную активность. Косвенно это подтверждается данными емкостных измерений, выполненных на медном электроде: если в присутствии N-МП происходит весьма значительное снижение дифференциальной емкости катода  $\Delta C$  (рис. 3.29 а, кривая 2), то дополнительное введение в систему производных анилина сопровождается увеличением  $C$ , т.е. адсорбция снижается.

Увеличение концентрации N-МП приводит к нарастанию роли адсорбционных процессов, протекающих на границе раздела фаз: чувствительность  $i\tau^{1/2} - i$  возрастает (рис. 3.28 в, г), а кривые дифференциальной емкости ингибированных водно-органических систем располагаются ниже кривых, полученных в электролитах, не содержащих ПАВ (рис. 3.29 б, в). Причем, если при  $c_{\text{N-МП}}^0 = 0.5$  моль/л зависимости, полученные в фоновых и ингибированных системах (рис. 3.29 б, кривые 2-5), мало отличаются друг от друга, то при  $c_{\text{N-МП}}^0 = 1$  моль/л уже все кривые, снятые в электролитах, содержащих добавки (рис. 3.29 в, кривые 3-5), располагаются ниже фоновых, что подтверждает усиление адсорбции в этих условиях.

Согласно величинам плотностей тока обмена  $i_0$ , с ростом  $c_{\text{N-МП}}^0$  происходит постепенное снижение скорости электрохимической реакции, что говорит об увеличении эффективности добавок (рис. 3.27). Анализ полученных данных свидетельствует о существенном влиянии состава водно-органического растворителя на скорость электродного процесса. В водном и смешанном электролитах с незначительной  $c_{\text{N-МП}}^0$  происходит резкое торможение катодного процесса с увеличением полярности R, однако при высокой

концентрации N-МП ( $c_{\text{N-МП}}^0 = 1$  моль/л)  $i_0$  практически не зависит от  $\sigma$  (рис. 3.27 а, кривая 4).



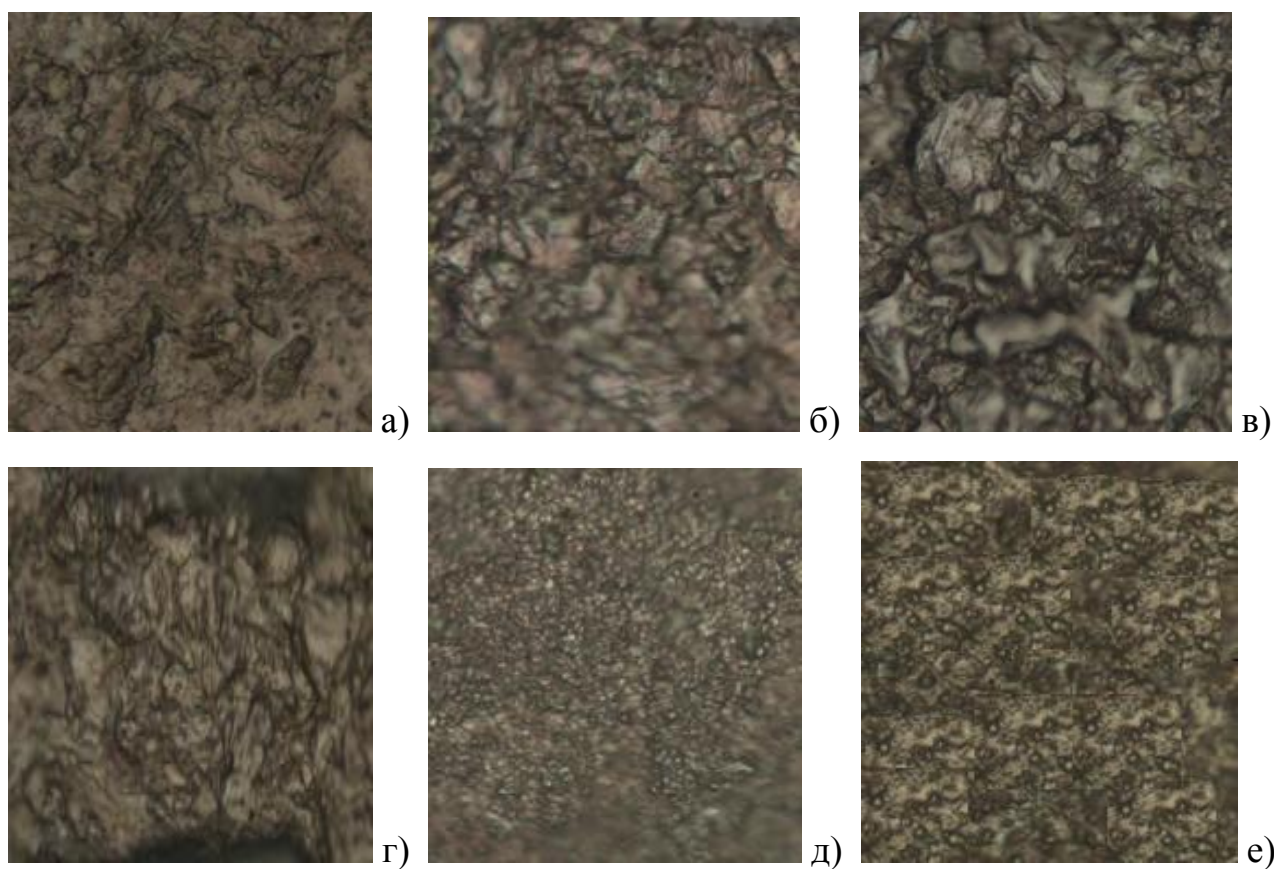
**Рисунок 3.29** – Кривые дифференциальной емкости Cu-катада в сульфатных водном (1) и водно-органических электролитах без (2) и в присутствии добавок со следующими заместителями (R) в анилиновом кольце: R = H (3), Cl (4), OCH<sub>3</sub> (5);  $c_{\text{N-МП}}^0$ : 0.1 (а), 0.5 (б) и 1 (в) моль/л.

То же самое можно сказать об эффективности ПАВ: она является функцией состава электролита. В водном растворе наибольшая затрудненность процесса достигается в присутствии производного с  $R = OCH_3$ , при введении циклического лактама в минимальной концентрации ( $c_{N-МП}^0 = 0.1$  моль/л) эффективность изученных соединений становится приблизительно одинаковой (рис. 3.27 б, кривые 1,2) и мало зависит от полярных свойств заместителя. Увеличение  $c_{N-МП}^0$  приводит к значительному росту  $K_{эф}$  и повышению его чувствительности к  $\sigma$ -константе Гаммета (рис. 3.27 б, кривые 3,4). При максимальной концентрации N-МП наибольшее торможение на электроосаждение меди оказывает добавка с электроноакцепторным заместителем в анилиновом кольце. Эти закономерности находятся в прямой зависимости от величины адсорбции органических молекул на электроде. Согласно результатам емкостных измерений (рис. 3.29), самой высокой адсорбционной активностью характеризуются изученные ПАВ в смешанном электролите с  $c_{N-МП}^0 = 1$  моль/л.

По данным оптической микроскопии можно заключить, что наиболее существенное влияние на микроструктуру покрытий оказывает введение в сульфатный водно-органический электролит ( $c_{N-МП}^0 = 0.1$  моль/л) производных анилина с  $R = OCH_3$  и Cl: в этом случае осадки становятся более равномерными, мелкокристаллическими, а на их поверхности практически отсутствуют дефекты (рис. 3.30 д, е). В водном электролите присутствие добавок незначительно изменяет внешний вид и свойства покрытий (рис. 3.30 б, в).

Анализ данных по микротвердости (МТ) (табл. 9) показывает, что прочностные характеристики медных покрытий практически не зависят от присутствия в электролите добавки N-(2'-гидроксibenзил)анилина. Введение же N-МП значительно сказывается на физико-механических свойствах пленки. Так, при наименьшей концентрации лактама ( $c_{N-МП}^0 = 0.1$  моль/л) наблюдается рост микротвердости и значительное снижение коэффициента трения по сравнению с чистой медью, что может быть следствием встраивания лактама в

структуру покрытия. Как известно, в процессе трения медьсодержащих материалов или в присутствии в смазочной среде соединений меди, на рабочих поверхностях зарождается пленка чистой меди, названная сервоитной пленкой, которая обеспечивает низкий коэффициент трения и безызносность. Присутствие N-метилпирролидона повышает износостойкость медных осадков.



**Рисунок 3.30** – Оптическая микроскопия медных покрытий, полученных из водного электролита (а), из водно-органического электролита ( $c^{\circ}_{\text{N-МП}} = 0.1$  моль/л) (б, г, д, е), в присутствии производных N-(2'-гидроксibenзил)анилина: R=H (в, г), R= Cl (д), R = OCH<sub>3</sub> (е). Увеличение 1000.

Таблица 9

Зависимость средних значений микротвердости (нагрузка 300 мН), модуля Юнга и коэффициента трения покрытий от состава электролита

$c^{\circ}_{\text{N-МП}}$ , моль/л	R	Микротвердость, ГПа	Модуль Юнга E, ГПа	Коэффициент трения $f_{\text{тр}}$
-	-	0.906±0.143	133.82±10.38	0.27
-	H	0.697±0.167	71.31±9.76	0.44
0.1	-	1.051±0.282	109.47±14.65	0.195
0.1	H	0.973±0.249	89.37±11.54	0.30
0.1	Cl	0.916±0.367	64.29±12.49	-
0.1	OCH <sub>3</sub>	0.689±0.284	45.15±10.22	-

С целью оценки упругости покрытий для них был рассчитан модуль Юнга в зависимости от состава электролита. Известно, что чем меньше модуль Юнга, тем покрытие более пластично, т.е. быстрее восстанавливается после силового воздействия. Согласно полученным данным (табл. 9), значения для чистой меди близки к табличным. Осадки из электролитов с органическими добавками имеют модуль упругости меньше, следовательно, выше их пластичность, что особенно важно для металлизации печатных плат. Оптимальными характеристиками (по микротвердости и упругим свойствам в совокупности) обладает осадок, сформированный из водно-метилпирролидинового электролита с Cl-замещенным производным анилина.

Таким образом, скорость и кинетика электровосстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии производных N-(2'-гидроксibenзил)анилина зависит от состава смешанного растворителя. В водном электролите увеличение электронодонорных свойств заместителя в молекуле добавки из-за усиления  $\sigma$ -связывания с ионами металла способствует упрочнению электроактивных комплексов с участием ПАВ, усилению их адсорбционного взаимодействия с поверхностью катода и торможению процесса электровосстановления. Увеличение содержания циклического лактама приводит к росту эффективности всех изученных соединений, особенно для производного



анилина с  $R = Cl$ . Оценка физико-механических свойств покрытий показывает, что оптимальными упругими свойствами обладает осадок, сформированный из электролита с добавкой  $R = Cl$ . Самые высокие значения микротвердости отмечены для покрытия, полученного в присутствии N-МП, но без добавок производных анилина. Проведенный эксперимент позволяет рекомендовать изученные ПАВ в качестве эффективных добавок для сульфатных электролитов меднения, поскольку данные соединения тормозят катодный процесс как в водном, так и в водно-метилпирролидоновом электролите, что позволяет формировать на катоде медьорганические покрытия высокого качества: с минимальным количеством дефектов, равномерные, мелкокристаллические, с хорошей адгезией к основе, сопротивляемостью износу и прочностными характеристиками.

### **3.2.3 Влияние природы лактама на микроструктуру медных покрытий**

Проведенные ранее исследования [140-141] по совместному осаждению  $\epsilon$ -капролактама и меди выявили существенное улучшение триботехнических характеристик: коэффициент трения уменьшается более чем в 2 раза, по сравнению с покрытием из чистой меди. Но зависимость микроструктуры металлорганических покрытий от условий электролиза и природы лактама изучена недостаточно.

Исследовали покрытия меди, полученные в присутствии N-метилпирролидона и  $\epsilon$ -капролактама при варьировании времени осаждения и, соответственно, толщины создаваемого защитного слоя. Экспериментально измеренные интенсивности рентгеновской флуоресценции использованы при расчете коэффициентов объемной упаковки  $\eta$  пленок. В таблице 10 даны обозначения образцов, составы электролитов, а также представлены значения  $\eta$ , полученные на основе данных РСФА.

Таблица 10

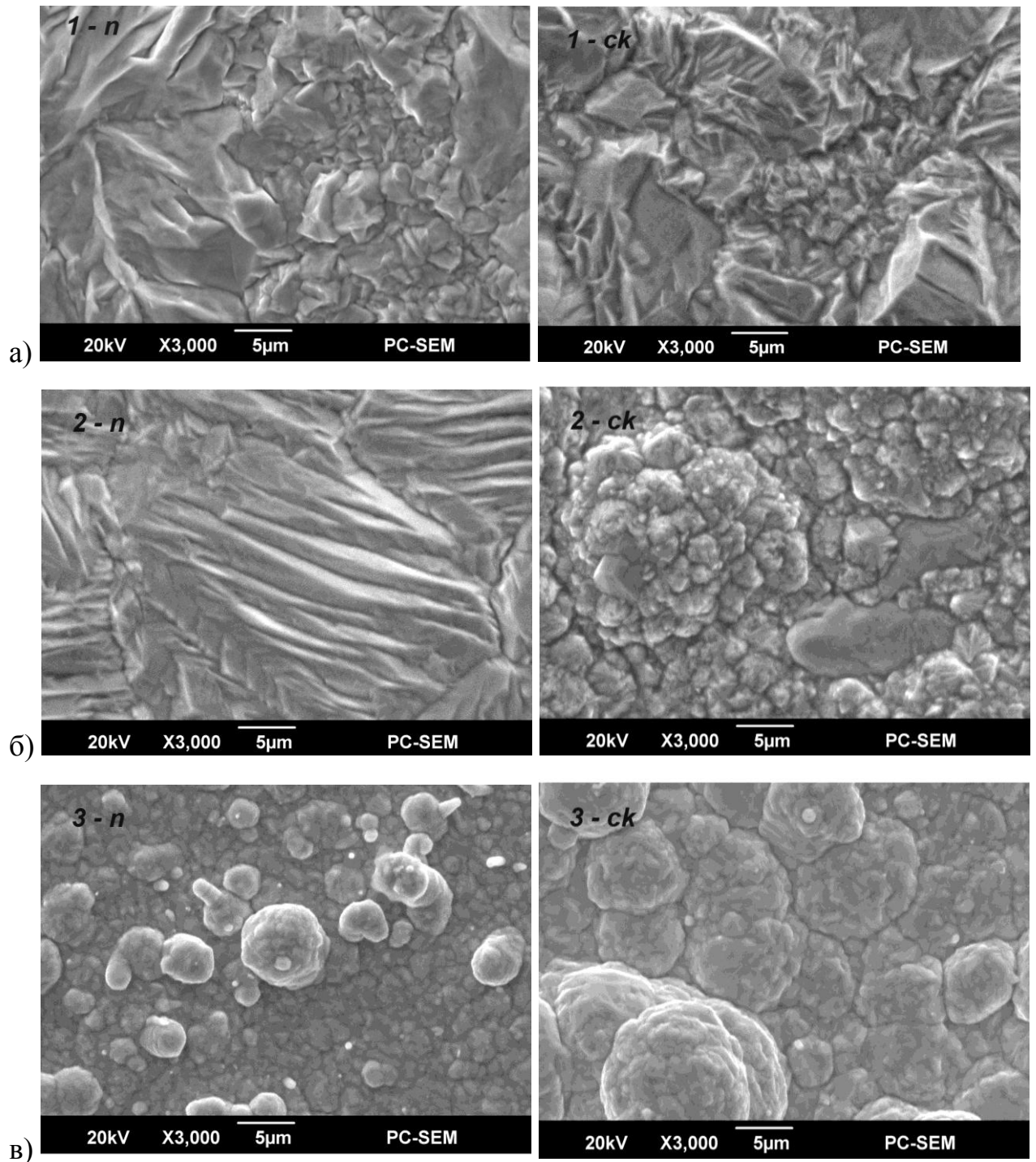
Образцы пленок меди, гальванически осажденных на поверхности никеля, и значения их коэффициента объемной упаковки

Образец	Состав электролита, моль/л	Время (мин)	Толщ. (мкм)	$\eta$
1-п	$\text{CuSO}_4 - 0.8, \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$	20	4.5	0.92
1-ск	$\text{CuSO}_4 - 0.8, \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$	60	13.5	0.93
2-п	$\text{CuSO}_4 - 0.8, \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5,$ N-метилпирролидон – 0.5	20	4.6	0.95
2-ск	$\text{CuSO}_4 - 0.8, \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5,$ N- метилпирролидон – 0.5	60	13.7	0.82
3-п	$\text{CuSO}_4 - 0.8, \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5, \epsilon\text{-капролактam} -$ 0.5	20	4.7	0.68
3-ск	$\text{CuSO}_4 - 0.8, \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5, \epsilon\text{-капролактam} -$ 0.5	60	12.5	0.70

На рис. 3.31 а, б и в показаны характерные участки поверхности исследованных пленок. Видно, что в плоскости изображения все образцы имеют достаточно неоднородную структуру поверхности. Известно [175], что в процессе электролитического получения металлорганических покрытий с использованием различных добавок на поверхности катода осаждаются не только ионы металла (меди), но и включения органических молекул. Из рис. 3.31б и в следует, что присутствие лактамов проявляется в виде шарообразных кластеров, размеры которых колеблются в пределах 1-15 мкм. Можно отметить, что их размеры и форма зависят от типа добавки, участвующей в электролитическом осаждении пленки.

Осадки, полученные из фонового электролита, имеют неоднородности поверхности, характерные для кристаллических структур (рис. 3.31а). Характер рельефа как для тонкой пленки, так и для толстой схожи. Значения  $\eta$  для образцов «1-п» и «1-ск» близки между собой. Эти пленки имеют малую пористость, поскольку значения коэффициентов  $\eta$  составляет 0.92. Это

указывает на то, что у образцов имеется незначительное количество внутренних пустот.



**Рисунок 3.31** - РЭМ-изображения во вторичных электронах поверхности образцов: а) «1-n» и «1-ck»; б) «2-n» и «2-ck»; в) «3-n» и «3-ck».

Образцы «2-n» и «2-ск» получены электролитическим осаждением из раствора  $\text{CuSO}_4$  с добавлением N-метилпирролидона при различной длительности процесса. Образец «2-n» похож по структуре поверхности на образцы «1-n» и «1-ск», но рельеф более равномерный. Таким образом, данные свидетельствуют, что на начальном этапе пленка не содержит органических включений. Состояние же поверхности толстой пленки (образец «2-ск») резко отличается от того, что имеет место для «2-n». Особенностью морфологии поверхности образца «2-ск» является наличие частиц металла, «погруженных» в сферообразные кластеры (органические включения), преобладающие на поверхности образовавшейся металлорганической пленки. Таким образом, можно полагать, что в присутствии N-метилпирролидона формирование металлорганической пленки происходит при длительном электролизе. Также с ростом толщины пленки уменьшается коэффициент  $\eta$  (табл. 10), т. е. повышается степень пористости, определенная на основании результатов РСФА. Уменьшение коэффициента объемной упаковки, как видно из микроструктуры этих образцов, не означает наличие в пленке пустот как таковых, а лишь то, что возрастает доля органических включений.

Иначе осаждается пленка в присутствии  $\epsilon$ -капролактама. Образцы «3-n» и «3-ск» согласно полученным снимкам существенно отличаются по структуре поверхности от всех остальных исследованных образцов. Наноразмерные кластеры меди стабилизированы неметаллическим компонентом осадка, что свидетельствует о включении молекул лактама уже на начальных стадиях формирования покрытия. В обоих случаях (тонкая и толстая пленки) структура поверхности представляет собой совокупность сферообразных фрагментов, прилегающих друг к другу. Данные РСФА показывают, что у образцов «3-n» и «3-ск» коэффициенты  $\eta$  имеют наименьшие значения из всех изученных покрытий. Близость значений коэффициентов  $\eta$  в данном случае свидетельствует о том, что увеличение толщины пленки практически не изменяет степень ее гетерогенности в процессе осаждения.

Неоднородность поверхности характеризуется особенностями микрорельефа. Характеристики рельефа поверхности по данным РЭМ коррелируют с результатами, полученными на основе метода РСФА. Эти методы обладают различной природой взаимодействия (излучения, электронов) с исследуемым веществом, а также разной глубиной зондирования поверхности. Микрофотографии в методе РЭМ – это изображение во вторичных электронах, при этом глубина проникновения составляет величину порядка одного микрона. В то же время, метод РСФА позволяет исследовать металлоорганические пленки на глубине до нескольких десятков микрон, возбуждая рентгеновскую флуоресценцию пленки и подложки, т. е. регистрируемое излучение несет информацию о пленке в целом.

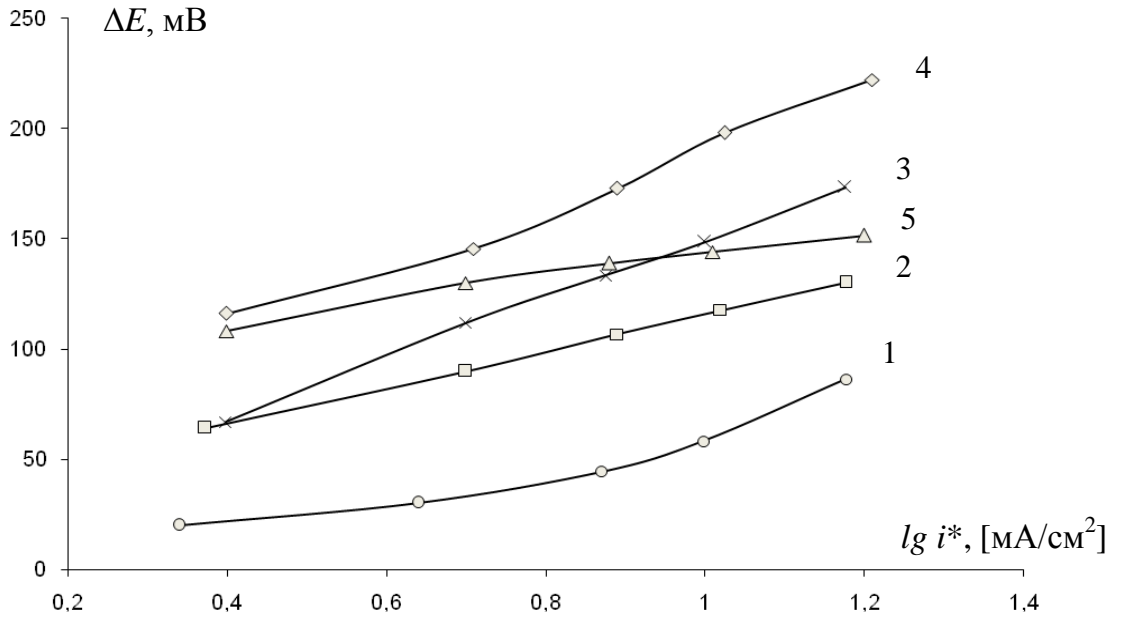
Таким образом, наиболее сильное влияние на микроструктуру, а следовательно, и свойства медных покрытий оказывает  $\epsilon$ -капролактam, включающийся в состав осадка. Действие N-метилпирролидона на структуру пленки проявляется лишь после определенного времени электролиза. Но в обоих случаях происходит формирование металлоорганического покрытия, имеющего улучшенные физико-механические характеристики по сравнению с чистым металлом, в частности прочностные и триботехнические свойства.

На следующем этапе исследования было изучено электровосстановление ионов меди в присутствии другого лактама –  $\gamma$ -бутиролактона (БЛ), имеющего кислородный гетероатом в цикле. Согласно данным таблицы 11, полученным в условиях стационарного электролиза ( $\tau = 15$  минут), введение  $\gamma$ -БЛ, как и других циклических лактамов, сопровождается затруднением электродной реакции (рис. 3.32, кривая 2), а увеличение его содержания приводит к дальнейшему росту поляризации процесса (рис. 3.32, кривые 2-4).

Таблица 11

Данные поляризационных измерений при электроосаждении меди из электролита, содержащего  $\text{CuSO}_4$  0.8 М,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 М, в присутствии  $\gamma$ -бутиролактона и добавки N-(2'-гидроксibenзил)анилина (N-ГБА,  $10^{-3}$  моль/л). 298К

$c_L^0$ , моль/л	$D_k$ , мА/см <sup>2</sup>	$E$ , мВ	$\Delta E$ , мВ	$i^*$ , мА/см <sup>2</sup>	$\lg i^*$	ВТ, %	Примечания
0	0	108.4		0			Тонкое, матовое, неравномерное покрытие
	2.5	88.2	20.2	2.19	0.34	88	
	5	78.1	30.3	4.9	0.64	97	
	7.5	63.9	44.5	7.43	0.87	99	
	10	50.1	58.3	9.96	0.998	99.8	
	15	22.0	86.4	15.02	1.177	100	
0.5	0	70		0			Равномерное, гладкое, светлое
	2.5	5.8	64.2	2.36	0.373	94.5	
	5	-19.9	89.9	5.06	0.7	101.3	
	7.5	-39.7	109.7	7.77	0.89	103.5	
	10	-47.7	117.7	10.5	1.02	104.7	
	15	-31.1	101.1	15.02	1.177	100.2	
1.5	0	109		0			Светлое, гладкое, мелкозернистое
	2.5	0.9	108.1	2.53	0.4	101.3	
	5	-2.1	130	5.06	0.7	101.3	
	7.5	-30	139	7.6	0.88	101.3	
	10	-35	144	10.3	1.01	101.3	
	15	-42.5	151.6	15.87	1.2	105.8	
2	0	111		0			Светлое, гладкое, равномерное, блестящее
	2.5	-5.2	116.2	2.53	0.4	101.3	
	5	-34.5	145.5	5.15	0.71	103	
	7.5	-61.8	172.8	7.85	0.89	104.7	
	10	-87.1	198.1	10.6	1.025	106.3	
	15	-111	222	16.2	1.21	108	
0.5 + N-ГБА	0	104		0			Блестящее, светлое, мелкокристал- лическое
	2.5	37.2	67	2.5	0.398		
	5	-12.7	116.9	5	0.699		
	7.5	-39.2	143.4	7.5	0.875		
	10	-44.5	148.7	10	1		
	15	-69.2	173.4	15	1.176		



**Рисунок 3.32** – Зависимость поляризации медного катода от логарифма плотности тока при электровосстановлении ионов меди из сульфатного электролита, содержащего  $\gamma$ -БЛ, моль/л: 0 – 1; 0.5 – 2; 1.5 – 3; 2 – 4; 0.5 + N-(2'-гидроксибензил)анилин – 5.

Полученные из графиков  $\Delta E - \lg i^*$  токи обмена  $i_0$  реакции разряда при введении  $\gamma$ -БЛ снижаются, достигая минимального значения при содержании добавки 1.5 моль/л (табл. 12). При дальнейшем увеличении концентрации лактама наблюдается незначительное увеличение  $i_0$ , который остается все же ниже, чем в чистом сульфатном электролите. Расчет коэффициента эффективности показывает, что  $\gamma$ -бутиролактон замедляет реакцию электровосстановления ионов меди во всем интервале изученных концентраций, причем значения  $K_{\text{эф}}$  оказываются намного большими единицы (табл. 12). Максимальное торможение процесса наблюдается при  $c_L^0 = 1.5$  моль/л. Значения  $b_k$  в присутствии лактама свидетельствуют об электрохимической природе поляризации при электроосаждении меди в изученных условиях, причем увеличение углового коэффициента  $b_k$  и уменьшение коэффициента переноса  $\alpha$  (табл. 12) говорит о росте необратимости электродной реакции.

Таблица 12

Влияние концентрации  $\gamma$ -бутиролактона на основные кинетические параметры процесса электроосаждения меди из электролита, содержащего  $\text{CuSO}_4$  0.8 М,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 М

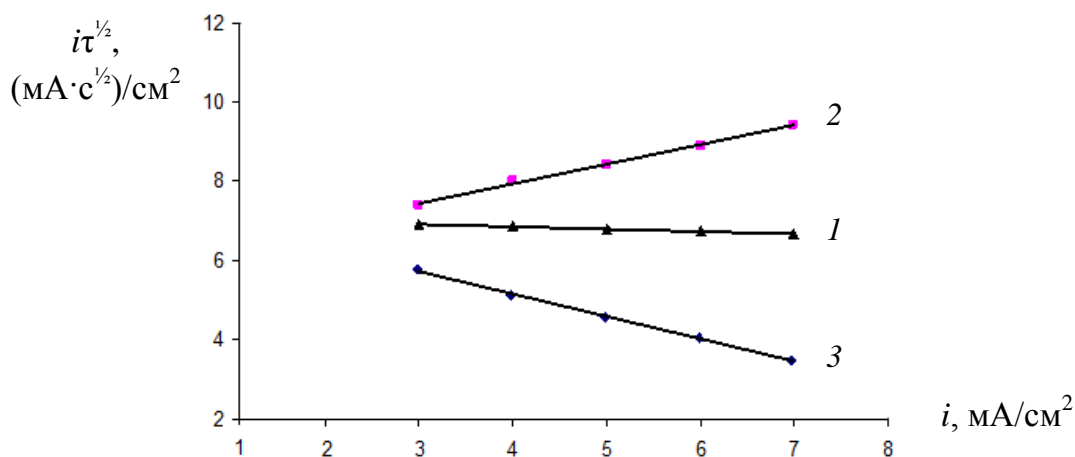
$c_L^0$ , моль/л	$b_k$ , мВ	$\alpha$	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$K_{эф}$
0	60	0.5±0.10	1.26	-
0.5	85	0.35±0.07	0.5	2.52
1.5	90	0.33±0.05	0.06	21
2	140	0.21±0.04	0.32	3.9
0.5 $\gamma$ -БЛ + N-ГБА	139	0.21±0.03	0.16	7.9

Характер изменения выхода по току (ВТ, определен гравиметрическим методом) от плотности поляризующего тока также существенно зависит от состава электролита и содержания в нем  $\gamma$ -БЛ (табл. 11): в случае водного электролита ВТ монотонно растет с увеличением  $D_k$ , не превышая значение 100%; в электролитах с добавкой  $\gamma$ -бутиролактона ВТ, в основном, изменяется немонотонно, причем практически при всех  $D_k$  он превышает 100%. Этот факт позволяет предположить, что  $\gamma$ -БЛ способен эффективно адсорбироваться на поверхности меди и включаться в состав покрытия. И если включение других циклических лактамов в покрытия при электроосаждении ряда металлов (в том числе и меди) ранее уже был отмечен [3, 140], то о возможности включения  $\gamma$ -БЛ в состав медных покрытий пока известно не было.

Введение в водно-бутиролактоновый сульфатный электролит органической добавки N-(2'-гидроксибензил)анилина в концентрации  $10^{-3}$  моль/л приводит к дальнейшему увеличению поляризации электродного процесса (рис. 3.32, кривая 5), причем эффект добавки усиливается с ростом  $D_k$ . Учитывая достаточно высокую координирующую способность изученного соединения, можно предположить участие его молекул в координации с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с последующим разрядом образующихся комплексов на электроде.



Для суждения о природе адсорбирующихся и восстанавливаемых на электроде частиц использовали диагностические критерии, обычно применяемые в хронопотенциометрии. Анализ зависимости переходного времени  $\tau$  от плотности тока  $i$  показал, что в растворе, содержащем 0.5 моль/л  $\gamma$ -БЛ, произведение  $i\tau^{1/2}$  закономерно увеличивается с ростом  $i$  (рис. 3.33, прямая 2), что указывает на одновременное электровосстановление адсорбированных на электроде комплексных частиц и диффундирующих из раствора ионов. В качестве таких частиц могут выступать образующиеся в поверхностном слое комплексы ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с  $\gamma$ -БЛ.



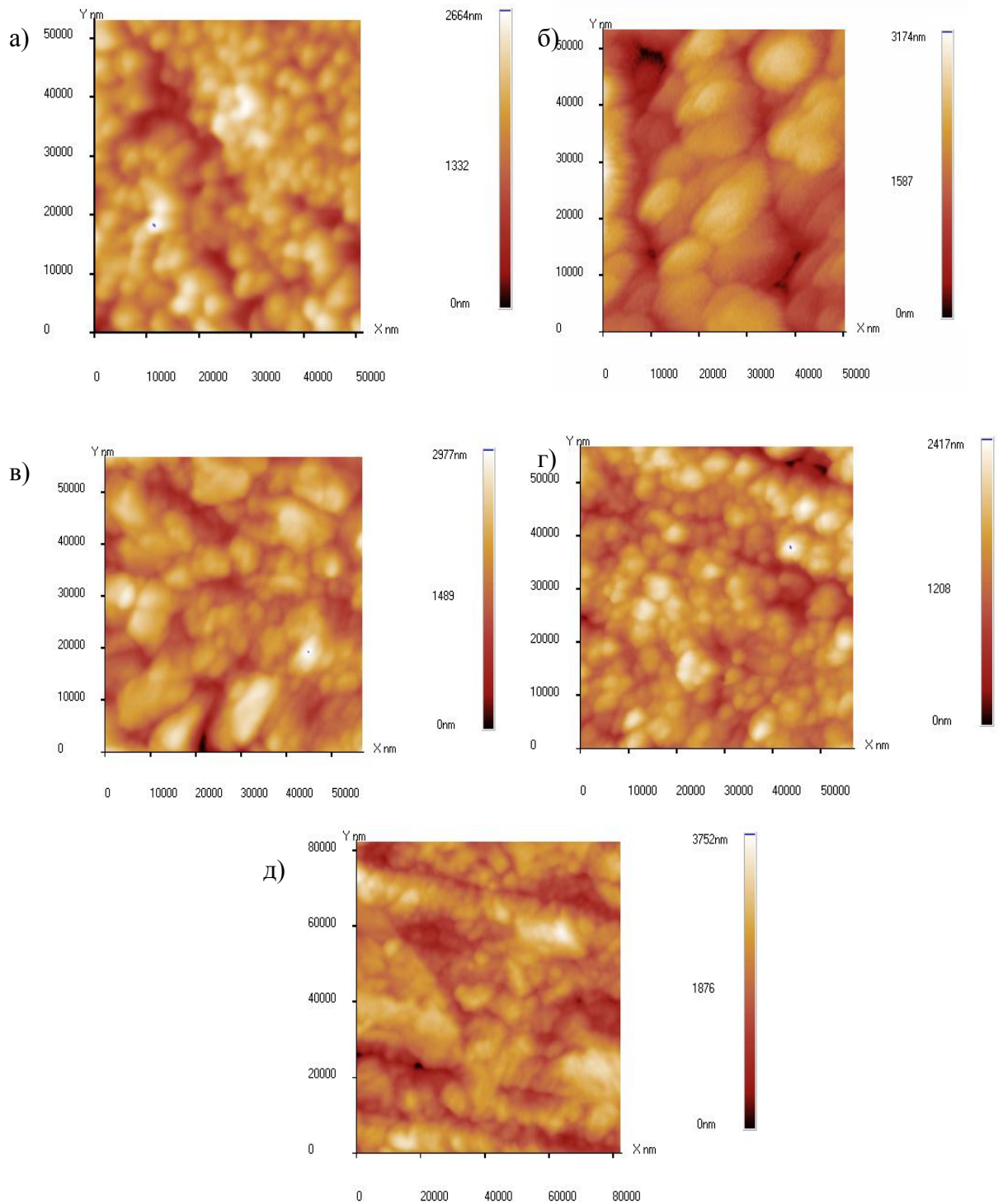
**Рисунок 3.33** – Зависимость произведения  $i\tau^{1/2}$  от плотности тока  $i$  в чистом сульфатном (1) электролите, а также содержащем 0.5 моль/л  $\gamma$ -БЛ (2) и 0.5 моль/л  $\gamma$ -БЛ + 0.001 моль/л добавки N-(2'-гидроксибензил)анилина (3).

Введение в раствор N-(2'-гидроксибензил)анилина приводит к изменению кинетики процесса: произведение  $i\tau^{1/2}$  линейно уменьшается с увеличением  $i$  (рис. 3.33, прямые 1, 3). Согласно [162], это указывает на возможное участие в процессе электровосстановления достаточно прочных комплексов меди с добавкой, разряду которых предшествует их диссоциация. Подобные эффекты наблюдались при электровосстановлении ионов меди с МП (рис. 3.28, прямая 2в), что указывает на общность механизма действия лактамов на процесс электроосаждения меди в присутствии N-(2'-

гидроксибензил)анилина. Интересно, что в отсутствие органического растворителя наблюдается преимущественно адсорбция на электроде электроактивных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с N-(2'-гидроксибензил)анилином (рис. 3.28, прямая 2а).

В начальный момент времени механизм действия  $\gamma$ -БЛ на процесс электровосстановления  $\text{Cu}^{2+}$  определяется соотношением эффектов, связанных с комплексообразованием в поверхностном слое, блокированием катода и сдвигом  $\Psi'$ -потенциала при адсорбции катионных комплексов, оказывающих ингибирующее действие. Осадки наилучшего качества (внешний вид, адгезия) в водно-бутиролактоновом электролите формировались при содержании лактама 1.5 моль/л. Этот факт делает указанный электролит наиболее перспективным для формирования покрытий с улучшенными характеристиками, что подтверждают данные сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) (рис. 3.34 в). Из рисунка 3.34 видно, что при концентрации  $\gamma$ -БЛ 1.5 моль/л кристаллические зерна имеют гораздо меньший размер (до 500 нм), они более сглажены и однородны, чем при других концентрациях лактама. В присутствии N-(2'-гидроксибензил)анилина у покрытия появляется текстура – рост кристаллитов становится параллельным определённому направлению (рис. 3.34 д).

Таким образом, качество осадка в присутствии  $\gamma$ -БЛ улучшается: вместо неравномерного и тонкого оно становится гладким, равномерным, более толстым, а в присутствии N-(2'-гидроксибензил)анилина появляется блеск. Такой эффект может быть связан с заметным торможением катодной реакции в результате, с одной стороны, адсорбции молекул  $\gamma$ -БЛ на медном электроде и включением в структуру осадка, а с другой – комплексообразованием молекул N-(2'-гидроксибензил)анилина с катионами меди в объеме смешанного электролита. Следует отметить, что  $\gamma$ -БЛ сильнее тормозит процесс электровосстановления ионов меди, чем N-МП, о чем свидетельствуют более высокие значения коэффициента эффективности.



**Рисунок 3.34** – Поверхности медьполимерных покрытий, полученных из электролитов с содержанием  $\gamma$ -БЛ  $c_L^0$ , моль/л: а – 0; б – 0.5; в – 1.5; г – 2; д – 0.5 + N-(2'-гидроксибензил)анилин  $10^{-3}$  моль/л.

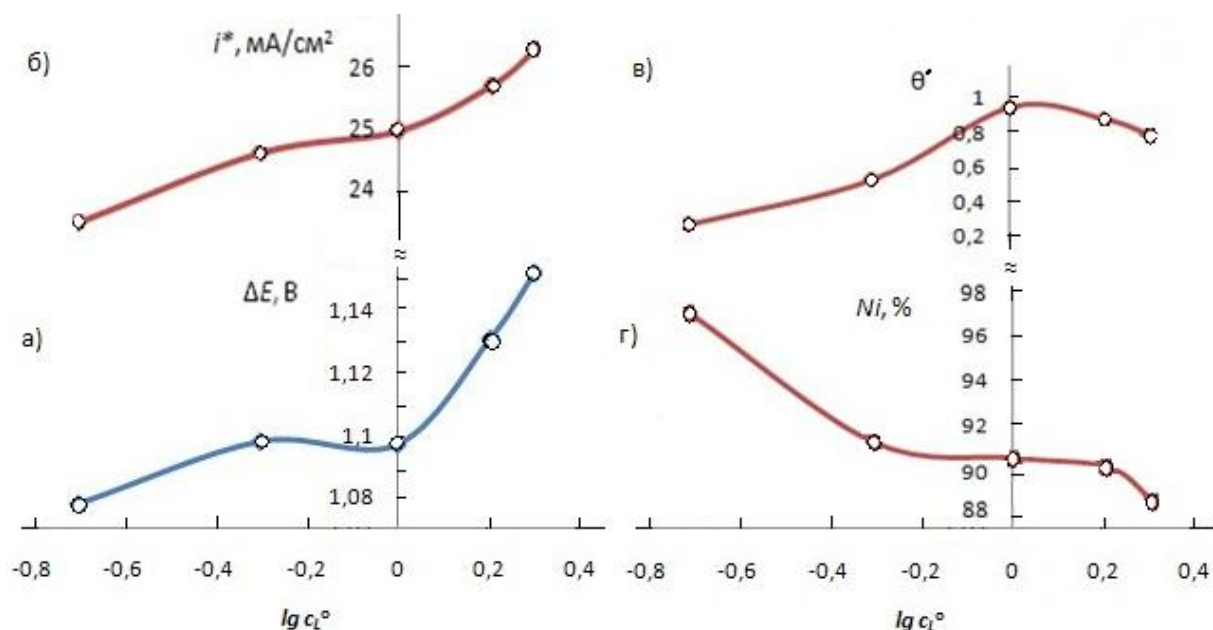
Как известно, для повышения износостойкости и прочности деталей в машиностроении и приборостроении применяют электрохимическое никелирование. Поэтому исследования по влиянию циклических лактамов на кинетику электроосаждения и свойства никелевых покрытий также имеют большое практическое значение.

### **3.3 Зависимость кинетики электроосаждения и физико-механических свойств никельорганических покрытий от природы лактама и состава растворителя**

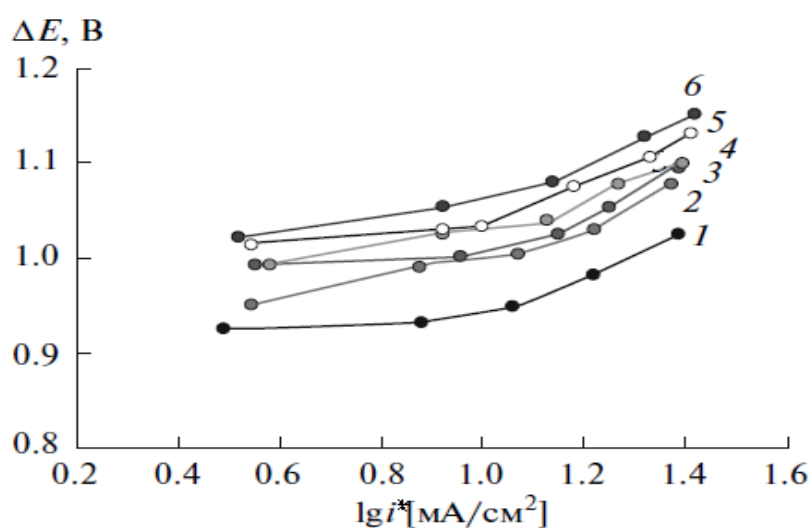
Согласно данным поляризационных измерений, проведенных в сульфатных электролитах никелирования, содержащих достаточно высокие концентрации N-метилпирролидона, введение добавки и рост ее содержания в растворе приводит к монотонному увеличению поляризации электродного процесса  $\Delta E$  (рис. 3.35 а). Во всех случаях на электроде формировались светло-серые осадки с хорошей адгезией к основе. С увеличением концентрации лактама в электролите, которое сопровождалось некоторым увеличением скорости осаждения (рис. 3.35 б), было отмечено улучшение качества покрытий: они становились более мелкокристаллическими, равномерными, гладкими, появлялся блеск [176].

Поляризационные кривые процесса электроосаждения никеля в присутствии N-МП представлены на рисунке 3.36. Экстраполяция линейных участков Tafel-кривых на ось абсцисс ( $\Delta E = 0$ ) позволила определить токи обмена  $i_0$ , а также рассчитать угловой коэффициент  $b_k$  и коэффициент переноса  $\alpha$ , величины которых в зависимости от концентрации лактама представлены в таблице 13. Значения основных кинетических параметров электродной реакции, в частности  $b_k$  (табл. 13), свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является электрохимическая стадия разряда, а тенденция к снижению

$\alpha$  с увеличением объемной концентрации добавки  $c_L^0$  говорит о росте необратимости процесса электровосстановления ионов никеля.



**Рисунок 3.35** – Зависимость катодной поляризации  $\Delta E$  (а) и пересчитанной по массе на токовые единицы скорости процесса  $i^*$  ( $D_k = 25 \text{ mA/cm}^2$ ) (б), эффективной степени заполнения поверхности  $\theta'$  ( $E = -0,8 \text{ В}$ ) (в), содержания никеля в покрытии (г), выхода по току ВТ, % (д), скорости осаждения  $V_{\text{осажд}}$  (е) от логарифма молярной концентрации N-метилпирролидона  $c_L^0$  в электролите никелирования.



**Рисунок 3.36** – Зависимость катодной поляризации от логарифма скорости осаждения никеля в присутствии N-метилпирролидона,  $c_L^0$  (моль/л): 0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 1.5 (5), 2 (6).

Таблица 13

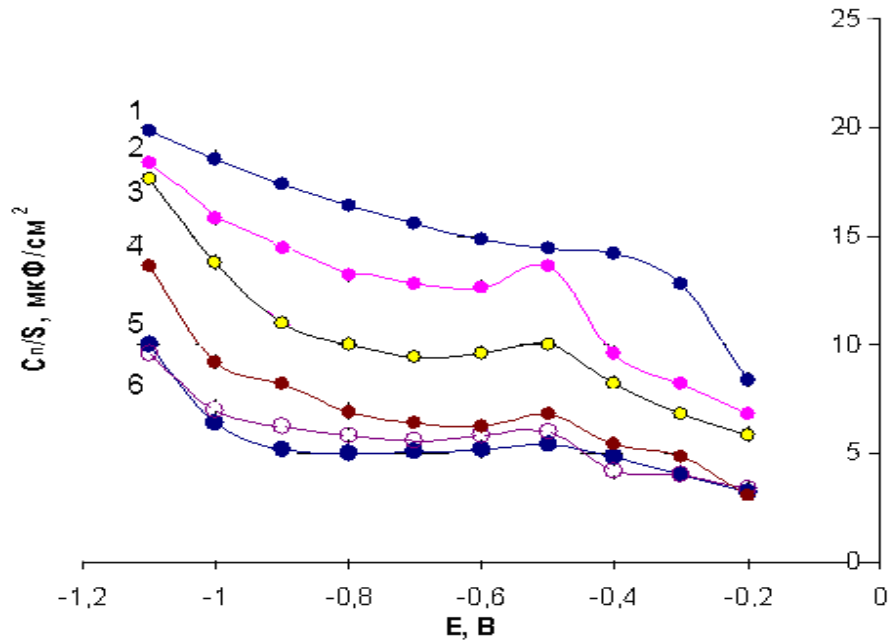
Зависимость кинетических параметров электродной реакции от молярной концентрации N-метилпироллидона при осаждении никеля из электролита, содержащего  $\text{NiSO}_4$  1 М,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.5 М

$c_L^0$ , моль/л	$b_k$ , мВ	$\alpha$	$i_0$ , $\text{mA/cm}^2$
0	107	0.3	$1.07 \cdot 10^{-8}$
0.2	140	0.21	$5.7 \cdot 10^{-7}$
0.5	115	0.35	$1.19 \cdot 10^{-8}$
1	125	0.24	$5.06 \cdot 10^{-8}$
1.5	130	0.23	$7.27 \cdot 10^{-8}$
2	143	0.21	$3 \cdot 10^{-7}$

В случае каталитически активного никеля степень специфического взаимодействия молекул N-МП с его поверхностью возрастает по сравнению с кадмием и медью. Вследствие сильного сродства никеля к кислороду донорно-акцепторное взаимодействие его поверхностных атомов с кислородными атомами молекул лактама должно иметь более глубокий характер, чем, например, в случае Cd. Сказанное хорошо согласуется с емкостными характеристиками Ni-электрода в сульфатных растворах, содержащих N-МП, – в широкой области потенциалов дифференциальная емкость  $C$  невелика и слабо зависит от потенциала, особенно при высоких концентрациях органической добавки в электролите (рис. 3.37). При потенциалах восстановления никеля (-0.9...-1.0 В) добавка адсорбируется на катоде как типичное поверхностно-активное вещество.

Совместный анализ данных поляризационных (рис. 3.36) и импедансных измерений (рис. 3.37) позволяет предположить, что во всей изученной области концентраций N-МП разряд ионов  $\text{Ni}^{2+}$  осуществляется через адсорбционную пленку на поверхности катода, плотность которой растет по мере увеличения  $c_L^0$ . Действительно, заполнение поверхности Ni-катада молекулами добавки при

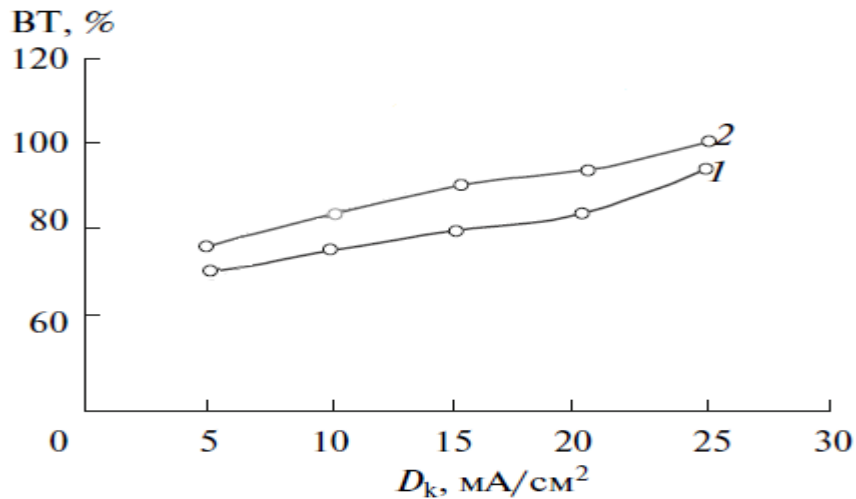
потенциале восстановления никеля, оцененное величиной  $\theta' = \Delta C / C_{\phi}$  (где  $\Delta C$  – декремент дифференциальной емкости электрода при введении в фоновый электролит соответствующей концентрации ПАВ,  $C_{\phi}$  – емкость двойного слоя в растворе фона), растет с увеличением  $c_L^0$  и достигает максимума при содержании лактама 1 моль/л ( $\theta' = 0.95$ ) (рис. 3.35 в).



**Рисунок 3.37** – Зависимость дифференциальной емкости  $C_n/S$  никелевого электрода от поляризующего напряжения в растворе 0.1 моль/л  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  без добавки (1) и в присутствии N-метилпирролидона,  $c_L^0$  (моль/л): 0.2 (2); 0.5 (3); 1 (4); 1.5 (5); 2 (6).

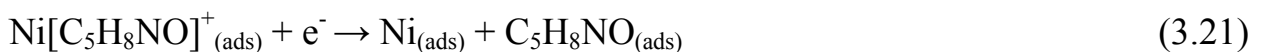
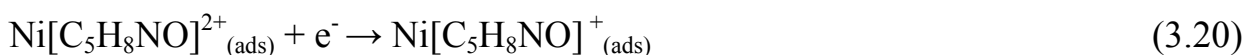
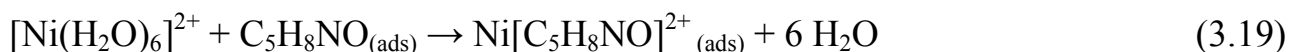
О значительных адсорбционных эффектах и включении органического компонента в покрытие говорят результаты химического анализа осадков (рис. 3.35 г). Согласно полученным данным, с увеличением  $c_L^0$  процент никеля в покрытии уменьшается с 97% до 88.7%, соответственно должно увеличиваться содержание в нем N-МП [176]. Проведенный эксперимент подтверждает включение циклического лактама в никелевое покрытие при электроосаждении из сульфатных электролитов, содержащих N-МП. Причем, чем выше его объемная концентрация, тем больше содержание органического компонента в покрытии.

Анализ зависимости выхода по току никеля от плотности поляризующего тока  $D_k$ , представленной на рисунке 3.38, свидетельствует, что в изученных электролитах ВТ увеличивается с ростом  $D_k$ . Такая зависимость характерна для некомплексных электролитов [149], это дает основание считать, что катион никеля присутствует в сульфатных растворах в виде простых гидратированных ионов.



**Рисунок 3.38** – Зависимость выхода по току (ВТ,%) электроосаждения никеля из электролитов, содержащих N-МП,  $c_L^0$  (моль/л): 0.2 (1); 1 (2).

В исследуемых электролитах с N-МП 0.2 – 2 моль/л значение pH составляло 4 – 4.5, поэтому гидролиз лактама в изученных условиях представляется вряд ли возможным. Основываясь на схожих результатах, полученных при электроосаждении никеля в присутствии глицина [33], можно предположить двухстадийный процесс электровосстановления катионов никеля(II) в присутствии N-МП с появлением замедленной стадии “вынужденной диссоциации” аквакомплексов за счет проникновения через плотный адсорбционный слой на поверхности катода:



Введение в сульфатный электролит никелирования N-МП сказывается не только на кинетике электродной реакции, но также влияет на микротвердость,



коррозионную стойкость, структуру и физико-механические свойства формирующихся покрытий. Согласно полученным данным, увеличение содержания лактама в покрытии приводит к снижению относительной микротвердости осадков и увеличению их коррозионной стойкости: скорость коррозии железных образцов с никелевым покрытием снижается более чем в 2 раза при формировании осадков из электролитов, содержащих МП, и продолжает снижаться с увеличением его содержания в растворе (табл. 14).

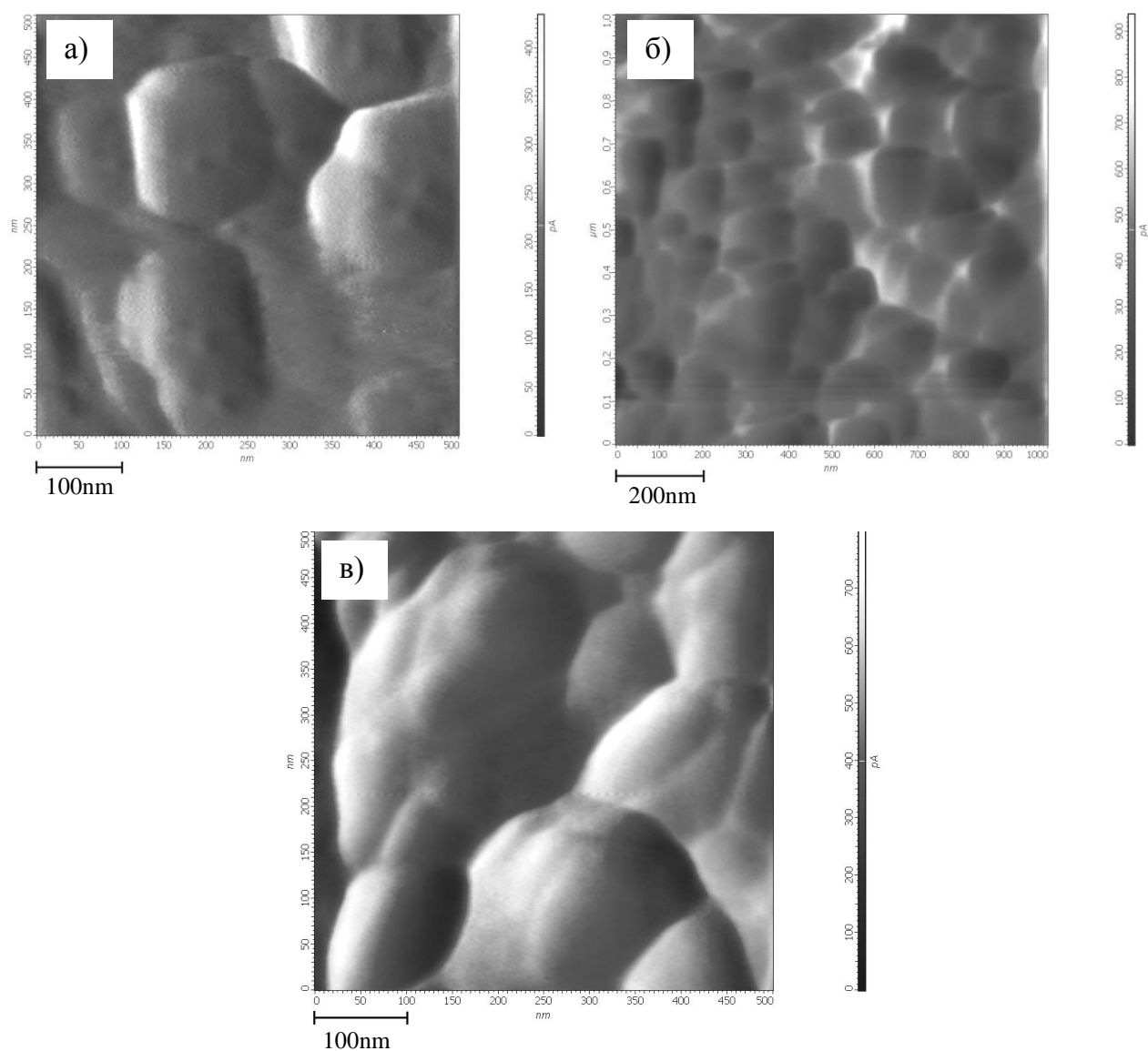
Влияние N-МП на триботехнические характеристики, в частности, коэффициент трения, обусловлено способностью лактама захватывать металлическую фазу, что приводит к образованию металлоорганического композита на поверхности электрода. Как видно из представленных данных, никелевые покрытия, полученные без и в присутствии N-МП, отличаются близкими значениями коэффициента трения, однако с увеличением концентрации добавки в электролите коэффициент трения несколько снижается (табл. 14). Выявлено, что при трении стали по таким покрытиям даже без смазки фактически не наблюдается износа пары трения, поскольку как сами покрытия так и наноразмерные продукты их износа, попадая в зону фрикционного контакта, очевидно, выполняют роль твердой смазки и тем самым обеспечивают лучшую работу на износ.

**Таблица 14**

Зависимость состава осадка, коэффициента трения, относительной микротвердости и скорости коррозии никелевого покрытия от молярной концентрации МП в электролите

$c_L^0$ , моль/л	Содержание Ni, %	Коэффициент трения $f_{тр}$	Относительная микротвердость $H_r$ , %	Скорость коррозии $j$ , г/м <sup>2</sup> ·час
0	100	1.09	100	0.48
0.1	97	—	65.4	0.21
0.5	91.3	1.06	60.3	0.15
2	88.7	0.905	56.6	0.12

Варьирование составом электролита и технологическими режимами электроосаждения позволяет управлять в широких пределах как соотношением металл – лактам в составе покрытия, так и размером зерна металлической фазы в формирующихся металлоорганических покрытиях, что хорошо иллюстрируют данные АСМ (рис. 3.39).



**Рисунок 3.39** – АСМ-сканы никелевых покрытий, полученных в присутствии N-МП  $c_L^0$ , моль/л: 0 (а), 0.5 (б), 2 (в).  $I = 10 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 1 \text{ час}$ .

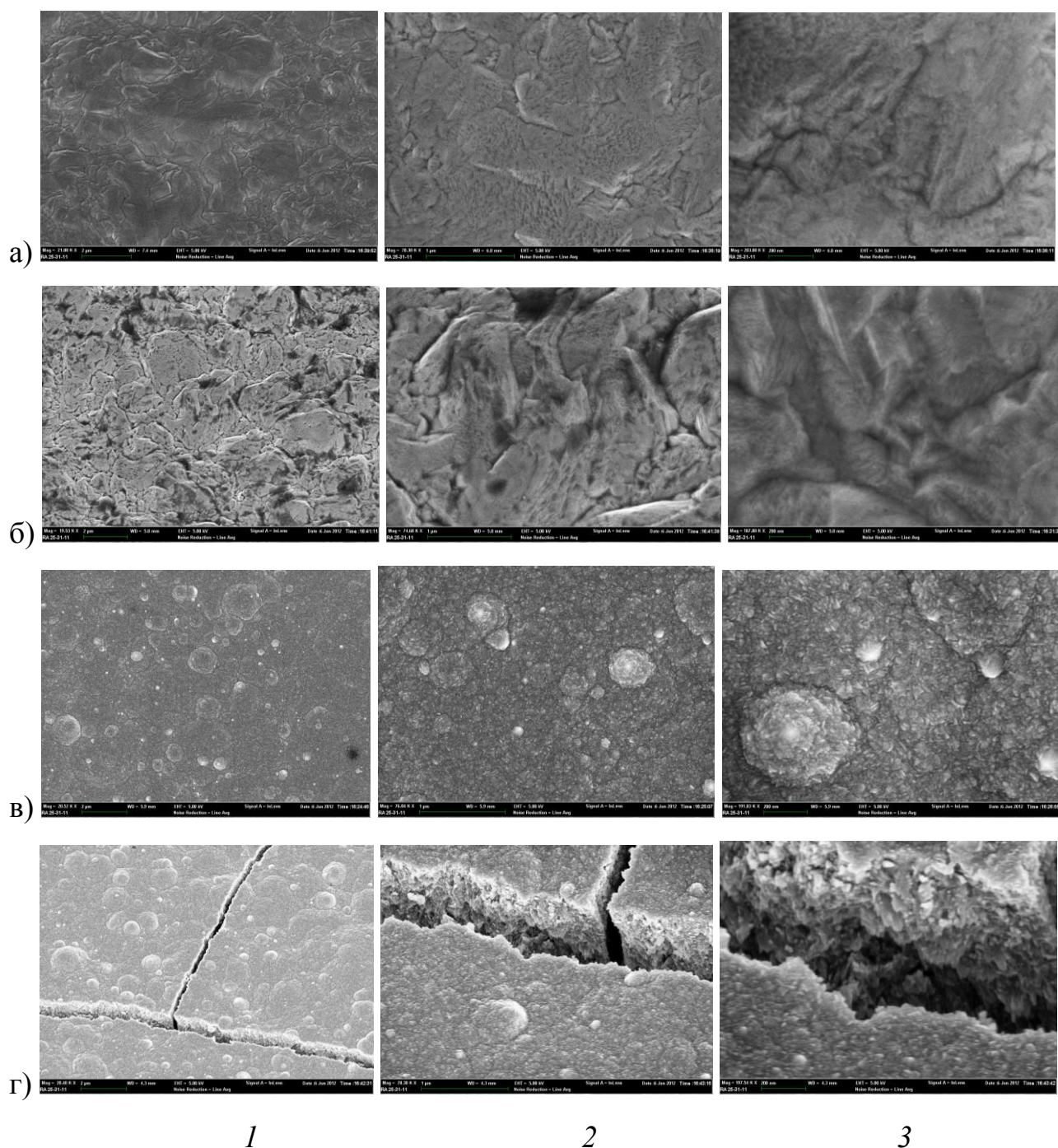
Из представленных данных следует, что размер зерна металлической фазы никелевых осадков лежит в нанодиапазоне. Сравнивая размеры зерен в покрытиях, полученных из электролита с добавкой N-метилпирролидона и без

него, можно заметить, что при совместном осаждении металла и лактама средний размер металлического зерна уменьшается более чем в два раза: с 200 до 80 нм. Следует отметить, что наноструктура исследуемых покрытий задается не только составом электролита, но и режимами электроосаждения.

Сравнительный анализ влияния N-метилпирролидона и  $\epsilon$ -капролактама на кинетические закономерности электроосаждения никеля и микроструктуру осадков показывает, что увеличение размеров полости циклического лактама при переходе от МП к КЛ приводит к усилению его адсорбционной активности на никеле, снижению скорости осаждения и, как следствие, изменению микроструктуры. На снимках микрорельефа никелевых покрытий, сделанных методом РЭМ, видно, что поверхность образцов, полученных в присутствии МП, имеет шероховатости и впадины по сравнению с никелем, полученным из фона (рис. 3.40 а, б). Неоднородность микроструктуры может свидетельствовать о наличии органических включений, которые нарушают строгую ориентацию кристаллитов никеля. Напротив, никелевое покрытие, сформированное в присутствии КЛ, имеет, как и в случае меди, особую «сфероидную» структуру. Оно более равномерно и однородно, но с повышением концентрации лактама появляются микротрещины, свидетельствующие о наличии внутренних напряжений (рис. 3.40 в, г).

Об образовании совершенно новой фазы при соосаждении никеля и КЛ свидетельствуют не только снимки поверхности, но и измерения микротвердости никеля и никельорганических покрытий, сформированных из электролитов с варьируемым содержанием КЛ (табл. 15). Согласно данным таблицы 15, присутствие КЛ в электролите и его включение в состав никелевого покрытия приводит к значительному увеличению как средней, так и максимальной микротвердости соответствующих покрытий. Причем, чем выше  $c_L^0$ , тем больше микротвердость. Адсорбируясь на гранях кристаллов, органические добавки изменяют степень дисперсности структуры, внутренние напряжения в зерне, включаясь в катодный осадок в процессе его роста и

располагаясь на межкристаллитных границах, создают всестороннее сжатие, что приводит к увеличению твердости осадка.



**Рисунок 3.40** – Электронно-микроскопические снимки поверхностей никелевых покрытий, полученных из: (а) фонового электролита; (б) в присутствии N-метилпирролидона,  $c_L^0 = 0.5$  моль/л; (в) в присутствии  $\epsilon$ -капролактама,  $c_L^0 = 0.5$  моль/л, (г)  $c_L^0 = 1$  моль/л. Масштаб: 1 – 2 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 200 нм.

Таблица 15

Средняя (числитель) и максимальная (знаменатель) микротвердость покрытий, сформированных из сульфатных электролитов никелирования переменного состава, при различной нагрузке

Состав электролита	Микротвердость [ГПа], при нагрузке [мН]			
	100	200	300	500
фоновый	$\frac{1.727}{2.736}$		$\frac{1.011}{1.270}$	$\frac{1.023}{1.442}$
+ 0.5 М $\epsilon$ -КЛ	$\frac{4.767}{6.476}$		$\frac{3.251}{4.513}$	$\frac{2.237}{3.343}$
+ 1 М $\epsilon$ -КЛ		$\frac{4.769}{6.775}$	$\frac{4.687}{6.565}$	

Таким образом, показана возможность эффективного регулирования скорости осаждения и свойств никельорганических покрытий в результате изменения объемной концентрации МП и КЛ. Вращивание органической компоненты в металл приводит к формированию нового типа покрытий, которые характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, лучшей адгезией к основе и меньшим коэффициентом трения, а в случае КЛ обладают и более высокой микротвердостью, что позволяет их рекомендовать для упрочнения узлов сухого трения при больших скоростях скольжения и нагрузках.

## ВЫВОДЫ

1. В сульфатном электролите N-метилпирролидон образует комплексы с катионами кадмия состава 1:4, константа устойчивости которых составляет  $\beta_n = 10^{8.85}$ . Кроме четырех молекул N-МП комплексы  $\text{Cd}^{2+}$  содержат 4 молекулы воды и стабилизированы за счет водородных связей между лигандами. Показано, что реакция между ионами  $\text{Cd}^{2+}$  и N-МП протекает медленно, равновесие между простыми и комплексными частицами устанавливается в течение 10-12 часов. При избытке ионов разряжающегося металла электродный процесс ускоряется за счет образования в поверхностном слое активированных комплексов кадмия с адсорбированными молекулами добавки.

2. Выявлена отчетливая зависимость кинетических параметров электровосстановления ионов кадмия от объемной концентрации N-МП: значительное уменьшение тока обмена и торможение процесса, связанное с комплексообразованием в объеме раствора (при  $c_L^0 \leq 0.5$  моль/л) и преимущественной адсорбцией молекул лактама на поверхности электрода (при  $0.5 < c_L^0 \leq 2.5$  моль/л). С ростом объемной концентрации лактама степень заполнения поверхности возрастает от 0 до 0.8. Массовая доля лактама в осадке увеличивается в изученном интервале  $c_L^0$  с 0.4% до 6.1%.

3. Присутствие добавки N-(2'-гидроксибензил)анилина увеличивает необратимость электровосстановления ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Введение электронодонорного ( $R = \text{OCH}_3$ ) и электроноакцепторного ( $R = \text{Cl}$ ) заместителей в *n*-положение анилинового кольца молекулы N-(2'-гидроксибензил)анилина существенного влияния на кинетические параметры электродного процесса не оказывает. N-МП и N-(2'-гидроксибензил)анилин при совместном присутствии улучшают триботехнические характеристики и микроструктуру кадмиевых покрытий.

4. Для меди и никеля выявлено затруднение процесса электроосаждения в присутствии N-МП, связанное с адсорбционными взаимодействиями на поверхности катода. Наиболее низкие значения степени заполнения отмечены

на поверхности меди. С увеличением содержания лактама в объеме электролита необратимость электровосстановления ионов возрастает вследствие уплотнения адсорбционной пленки.

5. Кинетика разряда катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в водном и водно-метилпирролидоновом электролите является функцией строения производных N-(2'-гидроксибензил)анилина. Увеличение электронодонорных свойств заместителя в молекуле добавки из-за роста  $\sigma$ -связывания с ионами металла способствует упрочнению электроактивных комплексов с участием ПАВ, усилению их адсорбционного взаимодействия с поверхностью катода и торможению электродного процесса.

6. Электроосаждение никеля в присутствии N-метилпирролидона происходит в условиях замедленного разряда, рост  $b_k$  и снижение  $\alpha$  с увеличением объемной концентрации лактама свидетельствуют о росте необратимости процесса. Появляется замедленная стадия “вынужденной диссоциации” аквакомплексов катионов  $\text{Ni}^{2+}$  за счет проникновения через плотный адсорбционный слой на поверхности катода.

7. Аналитическими испытаниями установлено включение N-МП и КЛ в состав осадков, что подтверждено данными РСФА и РЭМ. Сравнительный анализ влияния этих лактамов на кинетические закономерности процесса электроосаждения показывает, что увеличение размеров полости при переходе от N-МП к КЛ приводит к усилению адсорбционной активности, снижению скорости осаждения и изменению микроструктуры. Как следствие, наиболее существенное влияние на морфологию и свойства медных и никелевых покрытий оказывает  $\epsilon$ -капролактан.

8. В присутствии  $\gamma$ -БЛ происходит улучшение качества медных покрытий: они становятся мелкокристаллическими, гладкими и равномерными, а в присутствии N-(2'-гидроксибензил)анилина появляется блеск. Такой эффект может быть вызван заметным торможением катодной реакции из-за адсорбции молекул  $\gamma$ -БЛ на медном электроде, а также комплексообразованием молекул

N-(2'-гидроксибензил)анилина с катионами меди в объеме смешанного электролита.

9. Показана возможность эффективного регулирования скорости осаждения и свойств медных, кадмиевых и никелевых покрытий в результате изменения объемной концентрации МП и КЛ. Вращивание органической компоненты в металл приводит к формированию покрытий, которые характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, лучшей адгезией к основе, меньшим коэффициентом трения и более высокой микротвердостью, что позволяет рекомендовать их для упрочнения узлов сухого трения при больших скоростях скольжения и нагрузках.



## ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующие режимы электроосаждения и составы электролитов меднения, кадмирования и никелирования для получения плотных, равномерных и блестящих покрытий с хорошей адгезией к основе (моль/л):

- а)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.8  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0.5  
 N-метилпирролидон – 0.1 или 0.5

Режим работы:  $D_k$  – 10 мА/см<sup>2</sup>,  $t = 25^\circ\text{C}$ , без перемешивания; материал катода – никель; материал анода – медь. Свойства медного осадка: микротвердость 1.051 ГПа, модуль Юнга 96.26 ГПа, коэффициент трения  $f_{\text{тр}}$  0.195.

- б)  $\text{CdSO}_4$  – 0.5  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 0.2  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – 0.07  
 N-метилпирролидон – 0.5

Режим работы:  $D_k$  – 10 мА/см<sup>2</sup>,  $t = 25^\circ\text{C}$ , без перемешивания; материал катода – медь, сталь С-45; материал анода – кадмий. Свойства покрытия: коэффициент трения  $f_{\text{тр}}$  0.42; содержание Cd – 94%.

- в)  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 1  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0.5  
 N-метилпирролидон – 0.5

Режим работы:  $D_k$  – 10 мА/см<sup>2</sup>,  $t = 25^\circ\text{C}$ , без перемешивания, скорость осаждения – 12.1 мкм/час; материал катода – медь, сталь; материал анода – никель. Свойства осадка: коэффициент трения  $f_{\text{тр}}$  1.06, содержание Ni – 91.3%, скорость коррозии железного образца с покрытием  $j$ , 0.15 г/м<sup>2</sup>·час.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Кузнецов, В.В. Природа растворителя и строение лиганда при электроосаждении металлов / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2009. – 367 с.
2. Целуйкин, В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В.Н.Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 287-301.
3. Смирнов, В.А. Электроосаждение никель-органического покрытия / В.А.Смирнов, Э.А.Сухоленцев, В.В.Кузнецов, С.С.Кучеренко и др. – Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – Вып. 5. – С. 811-815.
4. Ваграмян, А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция / А.Т.Ваграмян, М.А.Жамагорцяцц. – М.: Наука, 1969. – 199 с.
5. Капица, М. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат / М.Капица // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – № 2. – С. 20-24.
6. Ratajczak, H.M. Polarographic studies on aqueous copper(II) solutions with thiourea – II / H.M. Ratajczak, L. Pajdowski, M. Ostern // *Electrochimica Acta*. – 1975. – Vol. 20. – P. 431-434.
7. Szymaszek, A. Polarographic studies on the effect of thiourea on deposition of copper in the presence of 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / A. Szymaszek, J. Biernat, L. Pajdowski // *Electrochimica Acta*. – 1977. – Vol. 22. – P. 359-364.
8. Suarez, D.F. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea / D.F. Suarez, F.A. Olson // *J. App. Electrochem.* – 1992. – Vol. 22. – P. 1002-1010.
9. Holzle, M.H. Copper deposition onto Au(111) in the presence of thiourea / M.H. Holzle, C.W. Apsel, T. Will, D.M. Kolb // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – P. 3741.

10. Quinet, M. Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum / M.Quinet, F.Lallemand, L.Ricq and others // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 1529-1536.
11. Donepudi, V.S. Electrodeposition of copper from sulfate electrolytes: effects of thiourea on resistivity and electrodeposition mechanism of copper / V.S. Donepudi, R. Venkatachalapathy, P.O. Ozemoyah and others // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2001. – Vol. 4. – P. C13.
12. Fabricius, G. Influence of thiourea on the nucleation of copper from acid sulphate solutions / G. Fabricius, K. Kontturi, G. Sundholm // *Electrochimica Acta*. – 1994. – Vol. 39. – P. 2353-2357.
13. Chassaing, E. Effect of organic additives on the electrocrystallization and the magnetoresistance of Cu-Co multilayers / E. Chassaing // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148. – P. C690-694.
14. Lin, K.-L. Microstructure evolution of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits on Cu in the presence of additives / K.-L. Lin, Y.-L. Chang, C.-C. Huang and others // *App. Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 181. – P. 166-172.
15. Lallemand, F. The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte / F.Lallemand, L.Ricq, M.Wery, P.Berçot, J.Pagetti // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 228. – P. 326-333.
16. Трофименко, В.В. Некоторые аспекты влияния добавок поверхностно-активных веществ на стадии кристаллизации при электроосаждении металлов / В.В.Трофименко, Ю.М.Лошкарёв // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30. – Вып. 2. – С. 150-156.
17. Говорова, Е.М. Комплексообразование ионов одновалентной меди с тиаоацеталью и электрохимические свойства комплексов / Е.М. Говорова, В.П. Житник, Ю.М. Лошкарёв // *Укр. хим. ж.* – 1997. – Т.63. – №3-4. – С.108.
18. Кузнецова, Л.А. Электроосаждение и электрорастворение меди на электроде, предварительно модифицированном тиомочевинной / Л.А. Кузнецова, Н.Я. Коварский // *Электрохимия*. – 1993. – Т.29. – №21. – С.234.

19. Житник, В. П. Механизм влияния тоацетали на электровосстановление меди из сернокислых растворов / В. П. Житник, Е. М. Говорова, Ю. М. Лошкарев, В. В. Куприк // Укр. хим. ж. – 1997. – Т.63. – №5-6. – С.84.

20. Лошкарев, Ю.М. Об ускоряющем действии иодид-ионов при электровосстановлении кадмия в присутствии тетрабутиламмония / Ю.М.Лошкарев, В.Ф.Варгалюк // Электрохимия. – 1977. – Т. 13. – Вып. 9. – С. 1321-1326.

21. Кузнецов, В.В. Роль адсорбированных комплексов металла в процессе электроосаждения кадмия из иодидного водно-диметилформамидного электролита / В.В.Кузнецов, Л.Г.Боженко, С.С.Кучеренко и др. // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – Вып. 5. – С. 633-639.

22. Кузнецов, В.В. Кинетика электровосстановления ионов кадмия в перхлоратных и иодидных смесях воды с диметилсульфоксидом / В.В.Кузнецов, О.В.Федорова, О.А.Гулидова // Электрохимия. – 1995. – Т. 31. – Вып. 12. – С. 1354-1360.

23. Кузнецов, В.В. Кинетика электровосстановления ионов кадмия в иодидных смесях воды с ацетонитрилом / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – Вып. 5. – С. 521-526.

24. Лошкарев, Ю.М. О роли адсорбированных комплексов металлов с органическими и неорганическими лигандами в электродных реакциях / Ю.М.Лошкарев, В.Ф.Варгалюк // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. – Тарту, 1975. – с. 158-167.

25. Фрумкин, А.Н. Влияние адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов / А.Н.Фрумкин // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. – М.: Мир, 1965. – С. 302-317.

26. Лошкарев, Ю.М. Адсорбция комплексов тиомочевины с  $\text{Cd}^{2+}$  и механизм деполяризующего действия тиомочевины при электровосстановлении

кадмия / Ю.М.Лошкарев [и др.] // Электрохимия. – 1973. – Т. 9. – Вып. 9. – С. 1302-1305.

27. Киреев, С.Ю. Исследование кинетики электроосаждения никеля из кислых электролитов с добавкой молочной кислоты / С.Ю.Киреев, В.В.Липовский, С.Н.Киреева // Тез. док. 9-й Международной конференции "Покрyтия и обработка поверхности", Москва. – 28 февраля - 01 марта 2012 г. – с. 62.

28. Милушкин, А.С. Производные тиосемикарбазидов как блескообразователи и ингибиторы электрокристаллизации никеля / А.С.Милушкин // Защита металлов. – 1993. – Т. 29. – Вып. 2. – С. 275-281.

29. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И.Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 520 с.

30. Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия / С.Я.Грилихес, К.И.Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

31. 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.

32. Рувинский, О.Е. Исследование механизма электровосстановления акваионов никеля (2+) и железа (2+) / Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 1. – С. 122-124.

33. Иванов, С.В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля // Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58. – № 8. – С. 665-669.

34. Лошкарев, Ю.М. Образование адсорбированных комплексов металлов с органическими лигандами в двойном электрическом слое / Ю.М.Лошкарев, В.В.Трофименко, Л.И.Малькова // Электрохимия. – 1976. – Т. 12. – № 8. – С. 1338-1339.

35. Городыский, А.В. Теоретические вопросы электрохимической кинетики / А.В. Городыский, А.И.Кублановская, Г.Е.Кузьминская. – Киев: Наук. думка, 1984. – С.67-73.

36. Иванов, С.В. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих лейцин / С.В.Иванов, И.В.Троцюк // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 3. – С. 265-272.
37. Кузнецов, В.В. О причинах ускоряющего и тормозящего действия циклических полиэфигов на электроосаждение кадмия из перхлоратных водно-ацетонитрильных электролитов / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова и др. // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – Вып. 1. – С. 43-50.
38. Кузнецов, В.В. Электроосаждение меди из сульфатных электролитов, содержащих краун-эфиры / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, С.В.Гешель // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 167-171.
39. Кузнецов, В.В. Влияние строения и концентрации краун-эфиров на их эффективность при электроосаждении кадмия и никеля из сульфатных электролитов / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, Р.А.Левочкин и др. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 176.
40. Santos, E. Electrodeposition of titanium from non aqueous medium / E.Santos, F.Dyment // Plating. – 1973. – Vol. 60. – N 8. – P. 821-822.
41. Годнева, М.М. Об электроосаждении никеля с ниобием, танталом, титаном и цирконием из неводных растворов / М.М.Годнева // Журнал неорг. химии. – 1964. – Т. 9. – Вып. 4. – С. 996-1001.
42. Левинскас, А.Л. Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов / А.Л.Левинскас, Я.Я.Юстинович. – М.: Наука, 1969. – С. 52-56.
43. А.с. 729288 (СССР). Электролит для нанесения покрытий сплавом Zr-Ti / В.Я.Акимов, В.К.Атрашков, С.А.Копыл. Оpubл. в Б.И. 1980. № 15.
44. Ильясов, Р.Ш. / Р.Ш.Ильясов, А.В.Нечаев, Н.А.Петрова, И.В.Шамшурина, В.А.Котелевский // VIII Всесоюзн. науч.-техн. конференция по электрохимической технологии: тез. докл. Казань, 1977. – С. 73.
45. Левинскас, А. Электроосаждение молибдена и вольфрама из формамидных растворов / А.Левинскас // Электрохимия. – 1965. – Т. 1. – Вып. 1. – С. 115-117.

46. Kratochvill, B. A Secondary Battery Based on the Copper(II)/(I) and (I)/(0) Couples in Acetonitrile / B.Kratochvill, K.R.Betty // J. Electrochem. Soc. – 1974. – Vol. 121. – N 7. – P. 851-854.

47. Бяллозор, С.Г. Катодное выделение некоторых переходных металлов из органических растворителей на платиновом микроэлектроде. I / С.Г.Бяллозор // Электрохимия. – 1970. – Т. 6. – Вып. 12. – С. 1827-1830.

48. Бяллозор, С.Г. Катодное выделение некоторых переходных металлов из органических растворителей на платиновом микроэлектроде. III / С.Г.Бяллозор // Электрохимия. – 1970. – Т. 6. – Вып. 8. – С. 1190-1194.

49. Бяллозор, С.Г. Катодное выделение некоторых переходных металлов из органических растворителей на платиновом микроэлектроде. IV // Электрохимия. – 1970. – Т. 6. – Вып. 8 – С. 1194-1197.

50. Biallozor, S.G. Electrodeposition of copper on platinum from non-aqueous solutions / S.G.Biallozor // Electrochim. Acta. – 1972. – Vol. 17. – P. 1243-1249.

51. Бяллозор, С.Г. Электрохимическое поведение меди в неводных растворах. I / С.Г.Бяллозор, Д.Полэтэк // Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – Вып. 4. – С. 472-476.

52. Бяллозор, С.Г. Электрохимическое поведение меди в неводных растворах. II / С.Г.Бяллозор, А.Лисовска // Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – Вып. 5. – С. 634-638.

53. Лошкарев, Ю.М. Влияние анионов на эффективность ингибирующего действия органических добавок / Ю.М.Лошкарев // Защита металлов. – 1972. – Т. 8. – Вып. 2. – С. 163-167.

54. Лошкарев, М.А О некоторых закономерностях влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы / М.А.Лошкарев, Ю.М.Лошкарев, И.П.Кудина // Электрохимия. – 1977. – Т. 13. – Вып. 5. – С. 715-720.

55. Кузнецов, В.В. Роль аниона и растворителя при электроосаждении кадмия из органических электролитов / В.В.Кузнецов, В.П.Григорьев, С.С.Кучеренко // Защита металлов. – 1978. – Т. 14. – Вып. 3. – С. 286-290.

56. Кузнецов, В.В. Сольватационные эффекты при электровосстановлении ионов никеля из хлоридных смесей воды и диметилформамида на ртутном электроде / В.В.Кузнецов, С.С.Кучеренко, Д.Ю.Металиди // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – Вып. 1. – С. 64-68.

57. Турьян, Я.Н. Каталитические полярографические токи в водном растворе никель (II) – тиомочевина / Я.Н.Турьян, О.Е.Рувинский // Электрохимия. – 1968. – Т. 4. – Вып. 12. – С. 1446-1451.

58. Турьян, Я.Н. Полярографические каталитические токи комплексов металлов при катализе лигандом / Я.Н.Турьян // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – Вып. 6. – С. 969-986.

59. Батраков, В.В. О влиянии равномерной неоднородности поверхности на форму изотермы Фрумкина / В.В.Батраков, Б.Б.Дамаскин // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – Вып. 9. – С. 1425-1427.

60. Батраков, В.В. К вопросу определения степени заполнения поверхности поликристаллического электрода адсорбированным органическим веществом / В.В.Батраков, Б.Б.Дамаскин // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – Вып. 9. – С. 147-160.

61. Перкинс, Р. Потенциалы нулевого заряда электродов / Р.Перкинс, Т.Андерсен // Современные проблемы электрохимии. – М.: Мир, 1971. – с. 194-272.

62. Soliman, H.M.A. Formalin solution and acetone as organic additives in electrodeposition of copper / H.M.A.Soliman // App. Surf. Sci. – 2002. – Vol. 195. – P. 155-165.

63. Шахпаронов, М.И. О механизмах диэлектрической релаксации в растворах вода-ацетон / М.И.Шахпаронов, Н.В.Чекалин // Журн. структ. химии. – 1970. – Т. 11. – Вып. 4. – С. 599-603.

64. Чекалин, Н.В. Диэлектрическая релаксация в растворах вода-метанол. II. Механизм диэлектрической релаксации / Н.В.Чекалин, М.И.Шахпаронов // Журн. физич. химии. – 1971. – Т. 45. – Вып. 2. – С. 452-455.



65. Кузнецов, В.В. Роль адсорбированных комплексов металла в процессе электровосстановления кадмия в иодидных водно-этанольных электролитах / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова, А.И.Соколенко // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – Вып. 4. – С. 370-376.

66. Кузнецов, В.В. Кинетические особенности электроосаждения кадмия в иодидных водно-ацетоновых электролитах / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, Р.Р.Халиков // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – Вып. 4. – С. 399-405.

67. Кузнецов, В.В. Электроосаждение кадмия в перхлоратных водно-ацетоновых электролитах / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, Р.Р.Халиков // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 75-82.

68. Байбарова, Е.Я. Кинетика электровосстановления комплексов кадмия из иодидных водно-диметилформаидных растворов / Е.Я.Байбарова, Г.А.Емельяненко, Л.А.Куклева // Укр. хим. журн. – 1974. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 163-165.

69. Кузнецов, В.В. / В.В.Кузнецов, Л.Г.Боженко, С.С.Кучеренко, О.В.Федорова // Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естественные науки. – 1990. – № 2. – С. 103-111.

70. Мищенко, К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий // Изд. 2-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1976. – с. 328.

71. Кузнецов, В.В. Эффективность органических добавок, физико-механические свойства покрытий и рассеивающая способность электролитов при электроосаждении кадмия из иодидных смесей воды с ацетонитрилом / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – Вып. 4. – С. 413-417.

72. Сайфуллин, Р.С. Композиционные электрохимические покрытия. Современные исследования казанских химиков [Текст.] / Р.С.Сайфуллин, И.А.Абдуллин // Российский химический журнал. – 1999. – Т. 63. – Вып. 3 - 4. – С. 63-67.

73. Шевченко, Т.Ю. Получение новых коррозионностойких композиционных материалов с цинковой матрицей методом электроосаждения / Т.Ю.Шевченко, Н.Д.Соловьева // Сборник тезисов и статей научной школы для молодежи "Коррозия, старение и биоповреждение материалов во всеклиматических условиях как основной фактор надежности и ресурса сложных технических систем", 9-10 ноября 2011 г. – Новочеркасск. – 2011. – С. 83-90.

74. Резчикова, Т.В. Композиционные покрытия на основе меди с ультрадисперсной фазой / Т.В.Резчикова, Е.Н.Куркин, В.Н.Троцкий, Л.С.Кирюхина, А.В.Иванов // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 12. – 1975-1979.

75. Абдуллин, И.А. Влияние природы электролита на структуру и свойства КЭП с матрицей из меди / И.А.Абдуллин, Р.С.Сайфуллин // Защита металлов. – 1997. – Т. 33. – Вып. 2. – С. 222-224.

76. Мурзенко, К.В. Коррозионно- и износостойкость электролитического композиционного покрытия никель-кобальт-алмаз / К.В.Мурзенко, И.Ф.Бырылов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2012. – Вып. 5. – С. 112-114.

77. Балакай, В.И. Патент 2297476 РФ, МПК 7 С 25 D 15/00. Электролит для осаждения композиционного покрытия никель-фторпласт / В.И.Балакай, И.В.Балакай, Ю.Я.Герасименко. № 2005130886/02(034622); Заявл. 05.10.2005; Опубл. 20.04.2007.

78. Сайфуллин, Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. – 240 с.

79. Rudy, S.S. // Plating and surface finishing. – 2003. – V. 90. – № 9. – P. 34.

80. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 303 с.

81. Антропов, Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / И.Л.Антропов, Ю.Н.Лебединский. – Киев.: Техника, 1986. – 200 с.

82. Чиганова, Г.А. К вопросу о применении ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза / Г.А.Чиганова, А.С.Чиганов // Журн. Прикл. Химии. – 1998. – Т. 71. – № 11. – С. 1832-1835.

83. Целуйкин, В.Н. Коллоидная дисперсия фуллерена  $C_{60}$  без органических растворителей [Текст] / В.Н.Целуйкин, И.С.Чубенко, И.Ф.Гуенькин и др. // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. – № 2. – С. 326-327.

84. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 4. – С. 382-397.

85. Буркат, Г.К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г.К.Буркат, В.Ю.Долматов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 685-692.

86. Чухаева, С.И. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов / С.И.Чухаева, П.Я.Детков, А.П.Ткаченко, А.Д.Торопов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 29-35.

87. Целуйкин, В.Н. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен  $C_{60}$  [Текст] / В.Н.Целуйкин, И.В.Толстова, Н.Д.Соловьева, И.Ф.Гуенькин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. 14(1). – С. 28-31.

88. Целуйкин, В.Н. Электроосаждение композиционных покрытий никель-фуллерен  $C_{60}$  / В.Н.Целуйкин, Н.Д.Соловьева, И.Ф.Гуенькин // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 418-420.

89. Целуйкин, В.Н. / В.Н.Целуйкин, И.Ф.Гуенькин, Н.Д.Соловьева // Сб. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 23-30 сентября 2007. Москва. – 2007. – С. 592.

90. Aust, K.T. Intercrystalline defects and some properties of electrodeposited nanocrystalline nickel and its alloys / K.T.Aust, G.Palumbo, U.Erb // Zeitschrift fur Metallkunde. – 2003. – Bd 94. – № 10. – S. 1066-1072.

91. Медялене, В.В. Особенности коррозии композиционных никелевых покрытий в сернокислой среде / В.В.Медялене, К.К.Лейнартас, Э.Э.Юзялюнас // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 1. – С. 98-100.
92. Steinhauser, S. Galvanische verbundwerkstoffe-nikeldispersions-schichten mit nanoskaligen partikeln / S.Steinhauser, B.Wielage, A.Zschunke etc. // Galvanotechnik. – 2001. – Bd 92. – S. 78-84.
93. Petrova, M. Galvanische nikeldispersions-schichten mit hartstoffnanopartikeln fur mikrotechnische anwendungen / M.Petrova, M.Kupper, H.Lowe // Galvanotechnik. – 2001. – Bd 92. – S. 1366-1371.
94. Yah, S.H. A Study of SiC/Ni composite plating in the Watts bath / S.H.Yah, C.C.Wan // Plating and Surface Finishing. – 1997. – V. 84. – № 2. – P. 54.
95. Долгих, О.В. Влияние состава электроосажденных Ni-P-сплавов на скорость реакции выделения водорода / О.В.Долгих, Ю.Г.Кравцова, Н.В.Соцкая // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 8. – С. 977-984.
96. Кузнецова, Е.В. Электроосаждение никеля, модифицированного полимером / Е.В.Кузнецова // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66. – Вып. 5. – С. 1155-1158.
97. Соболева, Е.С. Исследование свойств дисперсий для получения никельфторопластовых композиционных покрытий / Е.С.Соболева // Современные проблемы биологии и химии: Регион, сб. науч. тр. молодых ученых – Яросл. гос. ун-т. – Ярославль, 1998. – С. 148-151.
98. Криворучко, М.П. / М.П.Криворучко, А.В.Рябченков, В.В. Коржавина. // Тез. Докл. VII Всесоюзн. конф. по электрохимии. – 10-14 окт. 1988. – Черновцы. – Т. 1. – с. 208.
99. Кузнецов, В.В. Кинетика осаждения и качество медьорганических покрытий / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова и др. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 172-175.
100. Гайфулина, А.Н. Получение композиционного меднофторопластового покрытия и исследование его свойств / А.Н.Гайфулина, А.С.Смирнова, М.А.Кушина и др. // Тез. докл. Международной объединенной

конференции: V конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конф. «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». – Плес. – 16 - 20 сентября 2013 г. – с. 92.

101. Липатов, Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров / Ю.С.Липатов. – Киев.: Наукова думка, 1976. – 234 с.

102. Саксин, Е.В. Исследование свойств и структуры металлофторопластовых композиционных покрытий / Е.В.Саксин, А.А.Шевырев, А.В.Шкуранков и др. // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68. – Вып. 11. – С. 1822-1826.

103. Девятерикова, С.В. Использование маточных растворов производства фторопласта для получения композиционных покрытий Текст./ С.В.Девятерикова, С.В.Хитрин, С.Л.Фукс // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 690-692.

104. Тетерина, Н.М. Получение композиционных никель-тефлоновых покрытий из ацетатных электролитов / Н.М.Тетерина, Г.В.Халдеев // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 314-318.

105. Натансон, Э.М. Поверхностные явления в полимерах / Э.М.Натансон, З.Р.Ульберг, Е.Е.Даниленко. – Киев.: Наукова думка, 1970. –152 с.

106. Варгалюк, В.Ф. Кинетика и механизм электровосстановления ионов меди (II) в присутствии некоторых ненасыщенных органических соединений. Аллиловый спирт // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – Вып. 9. – С. 1229-1231.

107. Натансон, Э.М. Коллоидные металлы и металлополимеры / Э.М.Натансон, З.Р.Ульберг. – Киев.: Наукова думка, 1971.

108. Aziz Yagan. Electropolymerization of poly(N-methylaniline) on mild steel: synthesis, characterization and corrosion protection / Aziz Yagan, Nuran Ozcicek Pekmez, Attila Yildiz // J. of Electroanal. Chem. – 2005. – Vol. 578. – P. 231-238.

109. Biallozor, S. Conducting polymers electrodeposited on active metals / S.Biallozor, A.Kupniewska // *Synthetic Metals*. – 2005. – Vol. 155. – P. 443-449.
110. Graczyk-Zajac M. Electropolymerization of pyrrole in acetonitrile as affected by the nature of substitute and deposition potential / M.Graczyk-Zajac, S.Yu.Vassiliev, M.A.Vorotyntsev, G.A.Tsirlina // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14. – 2039-2048.
111. Meysam Sharifirad. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper / Meysam Sharifirad, Abdollah Omrani, Abbas Ali Rostami and others // *J. Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 645. – P. 149-158.
112. Iroh, J.O. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings / J.O.Iroh, Y.Zhu, K.Shah and others // *Progress in organic coatings*. – 2003. – Vol. 47. – P. 365-375.
113. Narayanasamy, B. Electropolymerized bilayer coatings of polyaniline and poly(N-methylaniline) on mild steel and their corrosion protection performance / B.Narayanasamy, S. Rajendran // *Progress in organic coatings*. – 2010. – Vol. 67. – P. 246-254.
114. Ду, Маржолен. Композитная металл-полимерная деталь и ее применение, в частности, в автомобильной сфере / Ду Маржолен, Вершер Дидье // Патент РФ № 2484971. – 2013.
115. Карушев, М.П. Эффективность модификации полимерными комплексами никеля с основаниями Шиффа углеродных электродов с различными диаметрами пор / М.П.Карушев, В.А.Быков, А.М.Тимонов // Тез. докл. Международной объединенной конференции: V конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конф. «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». – Плес. – 16 - 20 сентября 2013 г. – с. 178.
116. Денисова, Н.Е. Триботехническое материаловедение и триботехнология / Н.Е.Денисова, В.А.Шорин, И.Н.Гонтарь, Н.И.Волчихина, Н.С.Шорина. – учеб. пособие / Под общей редакцией Н.Е.Денисовой. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 248 с.

117. Карпенко, М.А. Инициирование электрополимеризации акриламида и формальдегида металлическим цинком в водной среде / М.А.Карпенко, Л.Г.Колзунова // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – Вып. 10. – С. 1170-1175.
118. Соколов, А.Б. Комбинирование химических и биологических способов очистки капролактамосодержащих стоков [Текст] / А.Б.Соколов [и др.] // Ж. Рос. хим. общ. Д.И.Менделеева. – 2006. – Т. 5. – Вып. 3. – С. 48-53.
119. Кукаленко, С.С. Металлсодержащие комплексы лактамов, имидазолов, бензимидазолов и их биологическая активность / С.С.Кукаленко, Б.А.Бовыкин, С.И.Шестакова и др. // Успехи химии. – 1985. – Т. LIV. – Вып. 7. – С. 1152-1174.
120. Новиков, А.Н. Сольватация и комплексообразование в растворах солей кальция и кадмия в N-метилпирролидоне / А.Н.Новиков, О.Ф.Ленина, В.А.Василёв // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 20-23.
121. Новиков, А.Н. Стандартные парциальные мольные объемы ионов в N-метилпирролидоне при 298.15 К / А.Н.Новиков // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – Вып. 3. – С. 414-417.
122. Голуб, А.М. Сольватация неорганических веществ и комплексообразование в неводных растворах / А.М.Голуб // Успехи химии. – 1976. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 961-997.
123. Зайчиков, А.М. Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилпирролидона / А.М.Зайчиков // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 660-667.
124. Безуглая, Е.П. Вязкость и термодинамика вязкого течения системы вода-N-метилпирролидон / Е.П.Безуглая, Н.А.Ляпунов, А.П.Красноперова и др. // Вісник Харківського національного університету. – Хімія. – 2009. – Т. 870. — Вип. 17(40). – С.199-207.
125. Koga, Y. Toward Understanding the hofmeister Series. 1. Effects of sodium Salts of Some Anions on the Molecular Organization of H<sub>2</sub>O / Y. Koga // Netsu Sokutei. – 2003. – Vol. 30. – № 2. – P. 54-61.

126. Гайле, А.А. N-Метилпирролидон: Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя / А.А.Гайле, Г.Д.Залищевский. – СПб.: Химиздат, 2005. – 704 с.
127. Залищевский, Г.Д. Способ выделения бензола из смесей с неароматическими углеводородами / Г.Д.Залищевский, А.А.Гайле, А.В.Костенко, А.С.Ерженков, Л.Л.Колдобская. Патент РФ № 2381208.
128. Черножук, Т.В. Диэлектрические свойства гамма-бутиролактона в интервале температур 5 – 125 °С / Т.В.Черножук, О.Н.Калугин // Вісник Харківського національного університету. – Хімія. – 2006. – Т. 731. – Вип. 14(37). – С. 171-175.
129. Бахарева, В.Е. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы / В.Е.Бахарева, Г.И.Николаев, А.В.Анисимов, И.В.Блышко и др. // Под общей редакцией И.В.Горынина и А.С.Орыщенко. – Профессионал, 2012. – 916 с.
130. Ковальчук, Е.П. / Е.П.Ковальчук, Е.И.Аксементьев, Г.А.Леюсина // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Новости электрохимии органических соединений». Львов. – 1986. – 290 с.
131. Смирнов, В.А. / В.А.Смирнов, Э.А.Сухоленцев // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Новости электрохимии органических соединений». – Новочеркасск. – 1980. – 221 с.
132. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И.Дехант, Р.Данц, В.Киммер и др. – М.: Химия, 1976. – 80 - 87 с.
133. Физер, Л. Органическая химия: учеб. для вузов / Л.Физер, М.Физер. Под ред. Н.С.Вульфсона – М.: Химия, 1966. – 632 с.
134. Скибина, Л.М. Влияние концентрации  $\epsilon$ -капролактама на электроосаждение никель-полимерных покрытий // Л.М.Скибина, В.В.Кузнецов, Э.А.Сухоленцев / Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – Вып. 2. – С. 182-185.
135. Парравано, Г. / Электрохимия органических соединений // под ред. А.П.Томилова, Л.Г.Феоктистова. – М.: Мир, 1976. с. 673.



136. Кузнецов, В.В. Влияние природы аниона и соотношения металл-добавка на эффективность  $\epsilon$ -капролактама при электроосаждении кадмия / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова и др. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – Вып. 1. – С. 88.

137. Кузнецов, В.В. Влияние состава водно-этанольного растворителя на кинетику осаждения и трибологические характеристики кадмий-полимерных покрытий / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, А.И.Соколенко, И.Н.Лоскутникова, А.С.Кужаров, В.С.Болотников // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – Вып. 4. – С. 348.

138. Лошкарев, М.А. О совместном действии добавок при катодном выделении металлов. 1. Усиление торможения электродных процессов / М.А.Лошкарев, Л.М.Бойченко, А.Ф.Нестеренко // Украинский химический журнал. – 1970. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 616-621.

139. Кузнецов, В.В. Кинетика осаждения и качество медьорганических покрытий / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, И.Н.Лоскутникова, А.И.Соколенко, Э.А.Сухоленцев // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 172.

140. Скибина, Л.М. Электроосаждение медьорганических покрытий из перхлоратных и хлоридных электролитов, содержащих  $\epsilon$ -капролактама // Л.М.Скибина, В.В.Кузнецов, А.И.Соколенко // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – Вып. 3. – С. 266.

141. Кужаров, А.С. Исследование кинетики электроосаждения, трибологических свойств и наноструктур на поверхности электрохимических металлорганических покрытий / А.С.Кужаров, А.И.Соколенко, А.А.Кужаров, Е.Ю.Гусев // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VII Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ. – 2007. – 510 с.

142. Хидридж, Д. Неводные растворы. В кн.: Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Я.М.Колотыркина. – М.: Мир, 1974. – 200 с.

143. Бек, Р.Ю. Хронопотенциометрическое изучение электролитического выделения серебра из цианистых электролитов / Р.Ю.Бэк, Е.А.Нечаев, Е.Т.Кудрявцев // Электрохимия. – 1967. – Т. 3. – Вып. 12 – С. 1465.
144. Делахей, П. Новые приборы и методы в электрохимии / П.Делахей. – М.: Издательство иностранной литературы, 1957. – 612 с.
145. Захаров, М.С. Хронопотенциометрия / М.С.Захаров, В.И.Баканов, В.В.Пнев. – М.: 1978. – 176 с.
146. Кузнецов, В.В. Методические указания к лабораторной работе «Хронопотенциометрический метод» в спец. практикуме «Теоретическая электрохимия» / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, О.В.Федорова, В.Г.Теслицкий. – Ростов-на-Дону.: УПЛ РГУ, 1989.
147. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З.Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
148. Гейровский, Я. Основы полярографии [Текст] / Я.Гейровский, Я.Кута. – М.: Мир, 1965. – 560 с.
149. Кравцов, В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов / В.И.Кравцов. – Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1969. – 192 с.
150. Casida, M. Recent advances in density functional methods, Part 1 / M. Casida. – Singapore: World Scietific, 1995.
151. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange / A.D.Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – V.98. – P. 5648.
152. Burke, K. Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions / K.Burke, J.P.Perdew, Y.Wang. – New York: Plenum. – 1998.
153. McLean, A.D. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18 / A.D.McLean, G.S.Chandler // J. Chem. Phys. – 1980. – V.72. – P. 5639.
154. Halgren, T.A. The Synchronous Transit Method for Determining Reaction Pathways and Locating Transition States / T.A.Halgren // Chem. Phys. Lett. – 1977. – V.49. – P. 225.

155. Amovilli, C. Recent advances in the description of solvent effects with polarizable continuum model / C.Amovilli, U.Baron, R.Cammi, E.Cances, M.Cossi, V.Menucci, C.S.Pomelli, J.Tomasi // *Adv. Quant. Chem.* – 1998. – V.32 – P. 227.
156. Вячеславов, П.М. Контроль электролитов и покрытий / П.М.Вячеславов, Н.М.Шмелев // *Контроль электролитов и покрытий.* – Ленинградское отделение, 1985. – Вып. 11. – с. 21.
157. Вячеславов, П.М. Новые электрохимические покрытия / П.М.Вячеславов. – Л.: Лениздат, 1972. – с. 142.
158. Васильева, В.И. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ / В.И.Васильева, Н.А.Кранина, М.Д.Малыхин и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* – 2013. – Вып. 2. – С.51-61.
159. Berry, P.F. Particle Size Effects in X-Ray Spectrometry / P.F. Berry, T.Furuta, J.R.Rhodes // *Adv. X-Ray Anal.* –1969. – V.12. – P.612-632.
160. Дуймакаев, Ш.И. / Ш.И.Дуймакаев, М.И.Мазурицкий, О.И.Бартенева и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2012. – Т. 78. – Вып. 12. – С. 29.
161. Tatwawadi, S.V. Chronopotentiometric Measurements of Adsorption of Riboflavin on a Mercury Electrode / S.V.Tatwawadi, A.J.Bard // *Analyt. Chem.* – 1964. – Vol. 36. – N 1. – P. 2-5.
162. Скибина Л.М. Влияние комплексообразования ионов кадмия с N-метилпирролидоном на кинетику их электровосстановления в сульфатном электролите / Л.М.Скибина, И.В.Дороган, А.А.Бумбер, Е.И.Бурдина // *Электрохимия.* – 2013. – Т. 49. – № 2. – С. 138–145.
163. Лошкарев, Ю.М. О влиянии микроколичеств органических комплексообразователей на кинетику электровосстановления металлов. I. Катодное выделение меди в присутствии бензотриазола / Ю.М.Лошкарев, В.А.Омельченко, В.Ф.Варгалюк и др. // *Электрохимия.* – 1974. – Т. 10. – Вып. 5. – С. 723-727.

164. Гороховская, В.И. Практикум по осциллографической полярографии [Текст]: методическое пособие / В.И.Гороховская, В.М.Гороховский. – М.: Высшая школа, 1973. – 112 с.
165. Бонд, А.М. Полярографические методы в аналитической химии [Текст] / А.М.Бонд. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
166. Березин, Н.Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография / Н.Б.Березин, Н.В.Гудин, А.Г.Филиппова и др.; под ред. Н.В.Гудина. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. – 276 с.
167. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер // М.: Химия, 1967. – С. 856.
168. Скибина Л.М. Влияние состава электролита на эффективность N-метилпирролидона при электроосаждении кадмия, структуру и трибологические свойства покрытий / Л.М.Скибина, Е.И.Бурдина, А.И.Соколенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 385-390.
169. Экилик, В.В. Влияние органических ПАВ на кинетику растворения железа при катодной поляризации в  $H_2SO_4$  / В.В.Экилик, В.П.Григорьев // Защита металлов. – 1977. – Т. 13. – Вып.6. – С. 690.
170. Лошкарев, Ю.М. Исследование кинетики электровосстановления ионов меди из сульфатных и перхлоратных растворов / Ю.М.Лошкарев, В.Ф.Варгалюк, А.А.Рысаков, В.В.Трофименко // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – Вып. 11. – С. 1702-1705.
171. Breiter, M.W. Electrochemical formation and dissolution of different types of copper layers on platinum / M.W.Breiter // J. Electrochem. Soc. – 1967. – Vol. 114. – №. 11. – P. 1125.
172. Скибина Л.М. Влияние природы и строения органических компонентов сульфатного электролита меднения на кинетику электроосаждения, структуру и физико-механические свойства покрытий /

Л.М.Скибина, Е.И.Бурдина, А.А.Кужаров, А.И. Соколенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 325-330.

173. Кузнецов, В.В. О механизме адсорбции замещенных анилина / В.В.Кузнецов, В.П.Григорьев, О.А.Осипов // Журн. прикл. химии. – 1972. – Т. 45. – № 2. – С. 346-349.

174. Жданов, Ю.А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. – Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1966. – 470 с.

175. Кузнецов, В.В. Кинетика соосаждения меди с N-метилпирролидоном в сульфатных водно-диметилсульфоксидных электролитах / В.В.Кузнецов, Л.М.Скибина, Е.Ф.Кузнецова, И.Н.Лоскутникова // Защита металлов. – 2006. – Т.42. – Вып. 6. – С.632.

176. Скибина Л.М. Влияние высоких концентраций N-метилпирролидона на кинетику осаждения, структуру и физикомеханические свойства никельорганических покрытий / Л.М.Скибина, А.И.Соколенко, Е.И.Бурдина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 502-507.