

На правах рукописи



Бурдина Елена Игоревна

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

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО "Южный федеральный университет"

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Скибина Лилия Михайловна

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова», профессор кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии

Попова Ангелина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии, физики и физико-химических методов исследования ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского»

Защита состоится 25 декабря 2014 г. в 16⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д212.038.08 на базе ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» по адресу: 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан 24 октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.212.038.08



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Развитие современных технологий повышает требования к электрохимическим покрытиям. На первый план выдвигается серьезная проблема выбора режима электролиза, обеспечивающего получение гальванических осадков с заданным комплексом свойств.

Научно обоснованный подход к созданию многофункциональных покрытий базируется на знании природы адсорбированных и восстанавливаемых на электроде частиц, а также на выяснении характера влияния состава водно-органического растворителя, природы и концентрации компонентов электролита на параметры катодного процесса. Перспективным направлением улучшения свойств гальванических осадков является соосаждение металла с органическими и неорганическими добавками и формирование композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Обнаружено (В.А. Смирнов, В.В. Кузнецов с сотр.), что циклические лактамы способны осаждаться с металлами с образованием металлоорганических покрытий. Последние обладают улучшенными характеристиками по сравнению с покрытиями из чистых металлов, в частности более высокой электро- и теплопроводностью, твердостью, пластичностью, повышенной коррозионной стойкостью и улучшенными антифрикционными свойствами.

Широкое применение в гальванотехнике находят процессы электрохимического никелирования, кадмирования и меднения. Однако сведения о характере влияния циклических лактамов на механизм и кинетику процесса электроосаждения различных металлов и свойства формирующихся покрытий, а также данные по характеру влияния смешанного растворителя на процесс весьма ограничены, поэтому такие исследования актуальны.

Цель данной работы – выявить влияние природы металла, состава растворителя, молекулярного строения добавки (лактамы, производные анилина) на кинетику электроосаждения, микроструктуру и физико-механические свойства металлоорганических 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'-гидроксибензил)анилина (N-ГБА) 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: ϵ -капролактамом (КЛ) и γ -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 катионов Cd(II) 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'-гидроксibenзил)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'-гидроксibenзил)анилина и составом водно-органического растворителя.

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.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, практических рекомендаций и списка литературы (176 наименований). Работа изложена на 149 стр., содержит 43 рисунка и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 проанализировано влияние состава смешанного растворителя, органических ПАВ и металлокомплексов на кинетику разряда ионов металлов, приведены некоторые виды композиционных покрытий и их свойства, а также литературные данные по улучшению физико-механических характеристик осадков при включении органических и неорганических веществ. Рассмотрены возможности влияния лактамов на механизм электроосаждения и свойства катодных покрытий.

В главе 2 проведено описание объектов и методов исследования. Объектами исследования служили сульфатные электролиты меднения, кадмирования и никелирования, в которые вводили циклические лактамы: N-метилпирролидон (N-МП), γ -бутиролактон (γ -БЛ) и ϵ -капролактан (КЛ) в концентрациях от 10^{-5} до 2.5 моль/л. В качестве добавок применяли N-(2'-гидроксibenзил)анилин (N-ГБА) и его производные в концентрации 10^{-3} моль/л. Измерения проводили в условиях стационарного электролиза и в релаксационном режиме (хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия). Адсорбцию органических веществ исследовали методом импеданса, для оценки комплексообразования в растворе использовали анализ изменения бестоковых потенциалов кадмиевого и медного электродов при варьировании концентрации компонентов электролита, а также ВЗЛР-расчеты. Для анализа состава покрытий применяли аналитические методы и рентгено-спектральный флуоресцентный анализ (СПАРК-1-2М).

Трибологические свойства покрытий исследовали на трибо-установке Т-11 (High temperature pin-on-disk testing machine/Poland). Микроструктура осадков изучали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 (NT-MDT) в прерывисто-контактном режиме, а также растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6390LA. Микротвердость и

модуль Юнга покрытий определяли методом наноиндентирования на установке «Nanotest 600» (MicroMaterials).

В главе 3 представлены результаты исследования. Рассмотрено влияние N-метилпирролидона и других циклических лактамов в широком диапазоне соотношений металл-добавка на кинетику выделения кадмия, меди, никеля и некоторые физико-механические свойства формирующихся покрытий.

3.1 Влияние N-метилпирролидона на электроосаждение кадмия и свойства формирующихся покрытий

Добавление N-МП в концентрации 10^{-5} моль/л в сульфатный электролит кадмирования приводит к резкому уменьшению поляризации процесса электроосаждения, росту плотности тока обмена i_0 реакции разряда и увеличению коэффициента диффузии катионов Cd^{2+} (табл. 1). Такой эффект обусловлен адсорбцией органического вещества на поверхности катода и облегчением электрохимической реакции за счет ускоренного переноса электрона. Дальнейшее повышение содержания лактама, напротив, затрудняет электродную реакцию: происходит значительное снижение как i_0 , так и $D_{\text{Cd(II)}}$ (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость начальной поляризации $\Delta E_{\text{н}}$ Cd-катода, коэффициента диффузии катионов Cd^{2+} , плотности тока обмена i_0 реакции разряда и гиббсовой адсорбции электроактивных комплексов Γ от объемной концентрации N-МП. $[\text{Cd(II)}] = 10^{-2}$ моль/л

| $c^0_{\text{N-МП}}$, моль/л | $\Delta E_{\text{н}}$, В ($i = 4$ мА/см ²) | $D_{\text{Cd(II)}} \cdot 10^6$ | i_0 , мА/см ² | $\Gamma \cdot 10^8$, моль/см ² |
|------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|---|
| 0 | 0.16 | 9.68 | 1.8 | - |
| 10^{-5} | 0.09 | 27 | 1.99 | 5.7 |
| 10^{-4} | 0.12 | 19.7 | 1.83 | 3.37 |
| 10^{-3} | 0.14 | 16 | 1.72 | 2.23 |
| 10^{-2} | 0.16 | 13.5 | 1.25 | 1.55 |
| 10^{-1} | 0.16 | 7.39 | 0.9 | 0.52 |

По результатам хронопотенциометрии в чистом сульфатном электролите электродная реакция протекает в условиях полубесконечной линейной диффузии – произведение $i\tau^{1/2}$ не зависит от плотности поляризующего тока i (рис. 1, пр. 1). Присутствие N-метилпирролидона в интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-2} моль/л меняет механизм и кинетику реакции: происходит одновременное электровосстановление адсорбированных комплексов Cd^{2+} с молекулами добавки и ионов, диффундирующих из объема раствора, о чем свидетельствует восходящий характер прямых в координатах $i\tau^{1/2}$, i (рис. 1, пр. 2-5). По мере увеличения

концентрации лактама ослабляется его адсорбция на электроде и усиливается комплексообразование с ионами металла в объеме раствора: гиббсова адсорбция Γ электроактивных комплексов, рассчитанная из $i\tau, \tau^{1/2}$ – прямых, снижается с ростом содержания лактама (табл. 1).

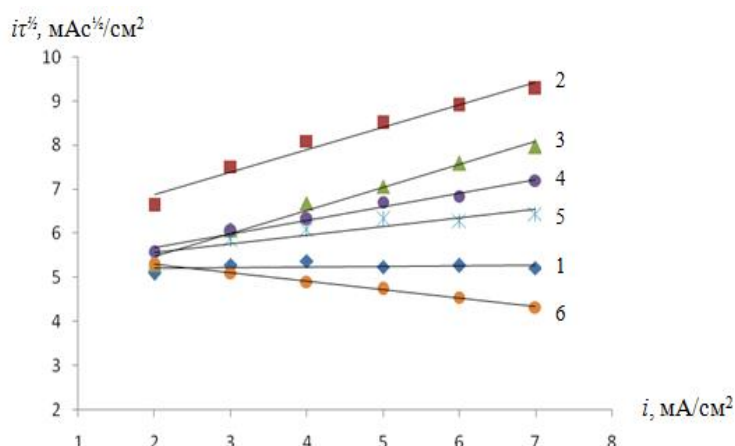


Рис. 1. Зависимость произведения $i\tau^{1/2}$ от плотности тока i в сульфатном электролите, содержащем N-метилпирролидон при $c^0_{\text{N-МП}}$ (моль/л): 0 (1); 10^{-5} (2); 10^{-4} (3); 10^{-3} (4); 10^{-2} (5); 10^{-1} (6). $[\text{Cd(II)}] = 10^{-2}$ моль/л.

При концентрации N-МП 10^{-1} моль/л произведение $i\tau^{1/2}$ линейно уменьшается с ростом i (рис. 1, пр. б). Это свидетельствует о появлении замедленной химической стадии диссоциации комплексов Cd^{2+} с молекулами N-МП, предшествующей разряду. Определение константы устойчивости комплекса дало величину $\beta_n = 10^{8.85}$, координационное число $n = 4$. Компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты подтвердили наибольшую устойчивость комплексов Cd^{2+} с четырьмя молекулами N-МП и четырьмя молекулами воды, дополнительная стабилизация которых достигается за счет образования водородных связей между лигандами (рис 2а). Наиболее устойчивый комплекс катионов меди с добавкой, согласно расчетам, содержит пять молекул N-МП и имеет пирамидальную структуру (рис. 2б).

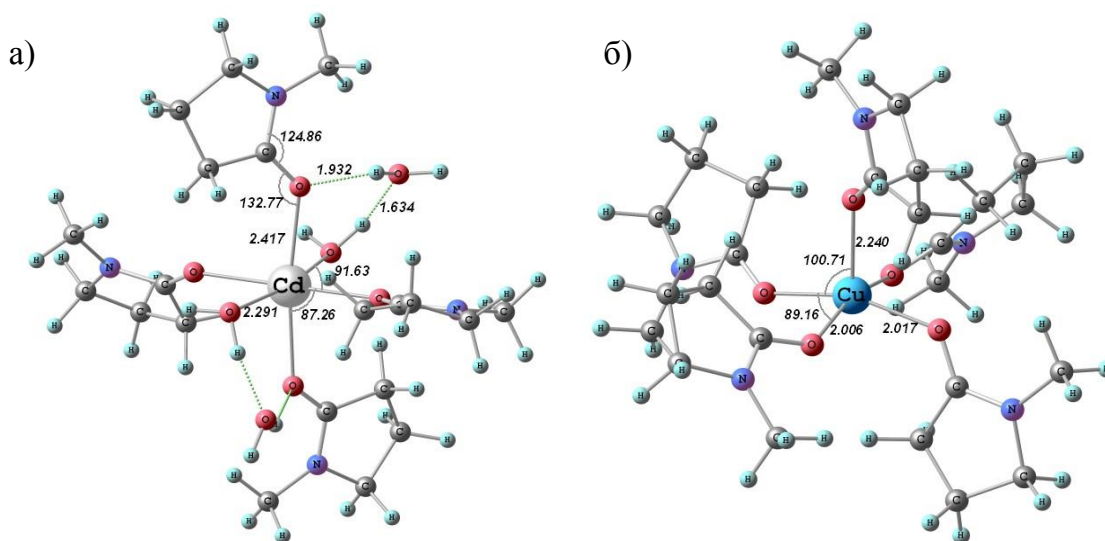
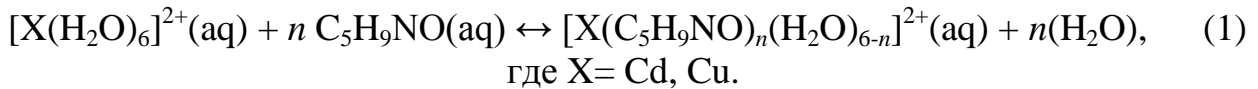


Рис. 2. В3PW91/SDD/6-311+G* оптимизированные структуры комплексов Cd-4p-4w и Cu-5p в газовой фазе.

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



Для ионов меди равновесие (1) смещено в сторону образования аквакомплексов, поэтому комплексы с N-МП экспериментально (УФ-спектроскопия, анализ изменения E_0) обнаружены не были.

В присутствии N-метилпирролидона изменяется форма ЦВА-кривых электроосаждения кадмия (рис. 3): уменьшается максимальный катодный ток I_K , возможно, вследствие снижения коэффициента диффузии разряжающихся ионов; сокращается разность потенциалов анодного и катодного сигналов $\Delta E_{ак}$; потенциал пика восстановления не зависит от скорости развертки и смещается в область более отрицательных значений. Все эти факты подтверждают восстановление Cd^{2+} до металла из комплексных частиц в присутствии лактама.

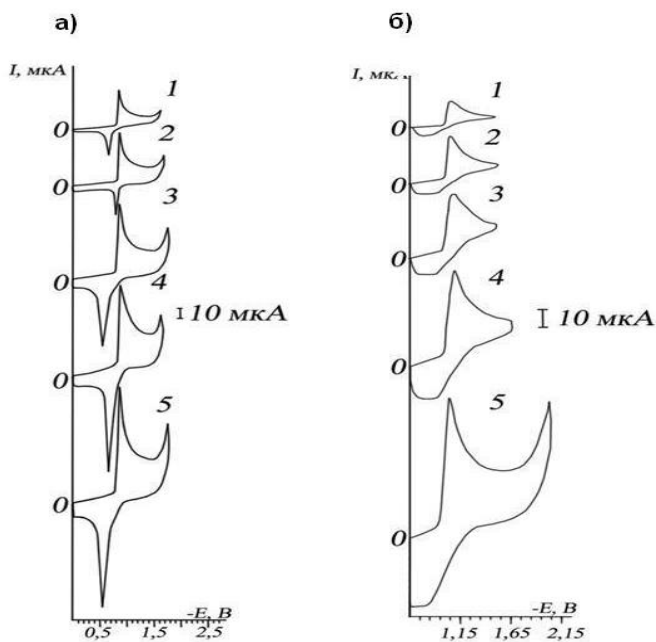
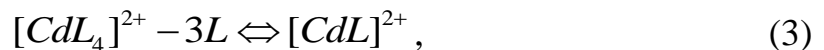


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы восстановления кадмия из 0.002M раствора $CdSO_4$ в водном растворе 0.1M $LiClO_4$ на стеклографитовом электроде при различных скоростях поляризующего напряжения v , В/с: (1) 0.02; (2) 0.05; (3) 0.1; (4) 0.2; (5) 0.5; а) без добавки N-метилпирролидона; б) в присутствии N-метилпирролидона в концентрации 0.08 М.

Порядок реакции электровосстановления ионов кадмия по молекулам добавки был рассчитан по формуле (2):

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_L^0} = z_{0,L} - (1 - \alpha) v_L \frac{z}{n} \quad (2)$$

$z_{0,L} = 3.18$, из чего следует, что частицей, участвующей в реакции перехода является комплекс металл – добавка состава 1:1:



При повышении содержания амида в смеси до 0.5 моль/л скорость разряда ионов Cd^{2+} резко снижается (рис. 4а, кривая 1), дальнейший рост c_L^0 до 2.5 моль/л незначительно влияет на ток обмена i_0 . Согласно результатам хронопотенциометрии при $c_L^0 > 0.5$ моль/л механизм реакции электровосстановления ионов Cd^{2+} вновь меняется: комплексообразование с молекулами добавки в объеме раствора (нисходящие зависимости $i\tau^{1/2} - i$) сменяется преимущественным блокированием поверхности катода органическими молекулами и комплексными ионами (увеличение $i\tau^{1/2}$ с ростом i). Гиббсова адсорбция Γ электроактивных комплексов возрастает с $3.1 \cdot 10^{-8}$ моль/см² до $13.5 \cdot 10^{-8}$ моль/см² (рис. 4б, кривая 1).

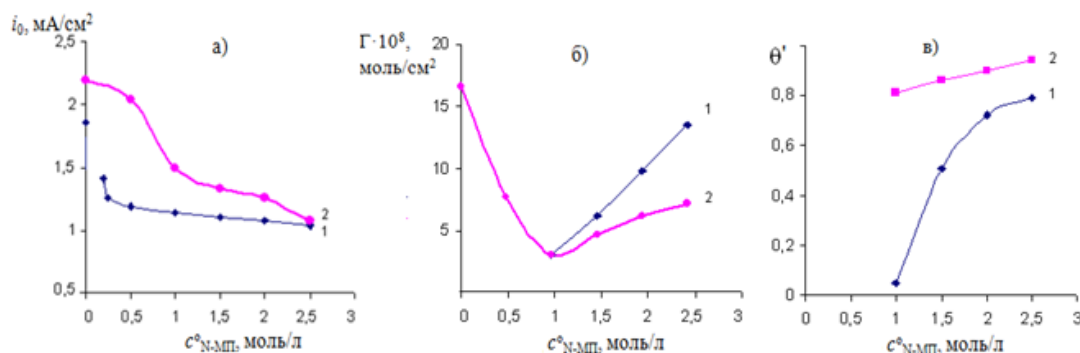


Рис. 4 Зависимость тока обмена i_0 реакции разряда Cd^{2+} (а), адсорбции Γ электроактивных комплексов (б), эффективной степени заполнения поверхности θ' при $E = -0.9$ В (в) от концентрации N-метилпирролидона $c^0_{\text{N-МП}}$ (моль/л) при электроосаждении кадмия из водно-метилпирролидонового электролита (1), с добавкой N-(2'-гидроксибензил)анилина ($R = \text{H}$) (2)

Данные импедансных измерений (рис. 5) подтверждают преимущественную адсорбцию молекул циклического лактама: во всем изученном интервале концентраций C, E – кривые располагаются ниже кривой фона. Величина эффективной степени заполнения поверхности электрода θ' , оцененной по формуле $\theta' = \Delta C / C_\phi$, резко возрастает в интервале концентраций c_L^0 от 1 до 2.5 моль/л практически от 0 до 0.8 (рис. 4в). Химический анализ состава покрытия свидетельствует о включении МП: его доля в осадке повышается с 0.4% до 6.1%.

N-(2'-гидроксибензил)анилин (совместно с N-МП) приводит к усилению адсорбции на границе раздела фаз: декремент емкости ΔC повышается, при этом происходит снижение величины пика адсорбции-десорбции (рис. 5). Плотности тока обмена i_0 , определенные по линейным участкам зависимостей $\Delta E_n - \lg i$, снижаются с ростом c_L^0 (рис. 4а, кривая 2), но при этом имеют более высокие значения по сравнению со смешанным электролитом без добавки.

Органические молекулы, вовлекаясь в состав кадмиевого покрытия при электроосаждении, приводят к снижению коэффициента трения (табл. 2).

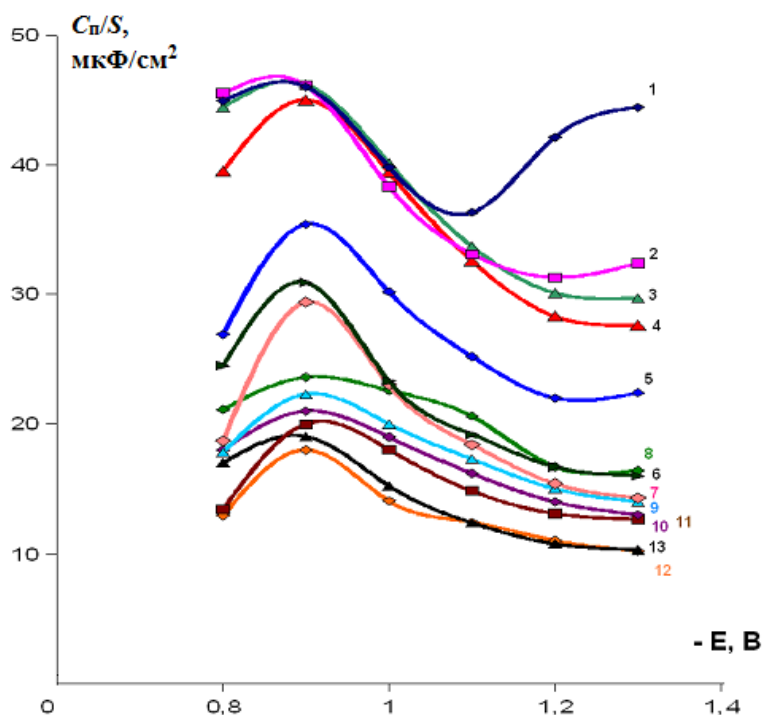


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости C_n/S кадмиевого катода в сульфатном электролите в присутствии N-метилпирролидона при $c_{N-МП}^0$ (моль/л): 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4,8), 1.5 (5,9), 2.0 (6,10), 2.5 (7,11,12,13) и производных анилина при R = H (8-11); R = OCH₃ (12) и R = Cl (13).

Таблица 2. Зависимость коэффициента трения кадмиевых покрытий от времени испытаний и состава электролита

| Время испытаний, с | Коэффициент трения $f_{тр}$ покрытий, полученных из | | |
|--------------------|---|---|--|
| | стандартного электролита | водно-пирролидонового электролита, $c_L^0 = 1$ 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 |

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

Присутствие N-МП в сульфатном электролите меднения также тормозит электродную реакцию: $K_{эф} > 1$ ($K_{эф} = i_0^0/i_0^u$, где i_0^0 и i_0^u – токи обмена в чистом электролите и содержащем добавку соответственно) во всей области изученных концентраций (рис. 6 а, б). $it^{1/2}$ линейно увеличивается с ростом i , тогда как для фонового электролита характерна нисходящая зависимость. Торможение процесса может быть связано с блокированием катода и сдвигом Ψ' -потенциала при адсорбции формирующихся на электроде комплексов меди Cu²⁺ с молекулами N-МП. Гиббсова адсорбция Γ электроактивных комплексов возрастает, максимальное значение достигается при наибольшей концентрации N-МП $c_L^0 = 2$ моль/л (рис. 6в). По результатам импедансных измерений величина эффективной степени заполнения

поверхности Cu-электрода θ' имеет гораздо меньшие значения по сравнению с кадмием (порядка 0.3) и является функцией состава электролита (рис. 6г).

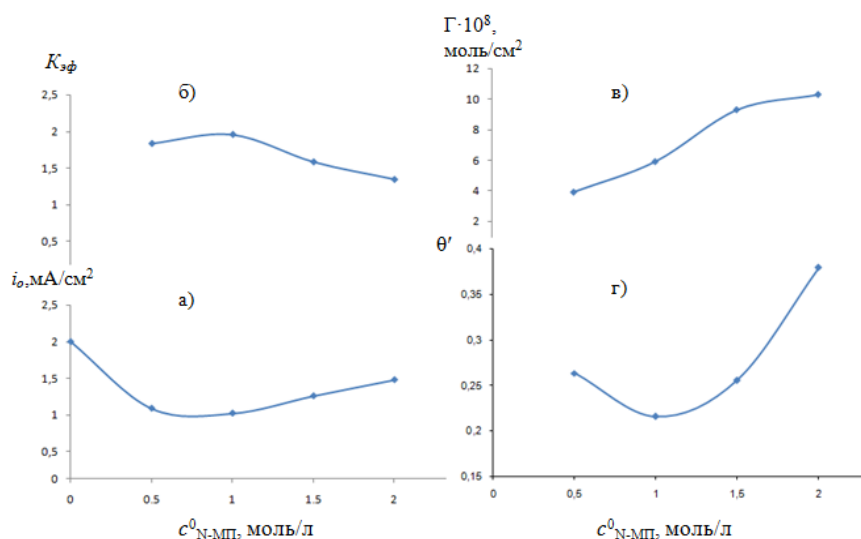
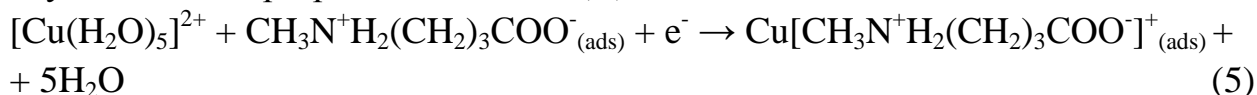


Рис. 6. Зависимость тока обмена разряда ионов меди (CuSO_4 0.01 М) (а), коэффициента эффективности $K_{эф}$ (б), Гиббсовой адсорбции Γ (в) и эффективной степени заполнения поверхности θ' медного катода (г) от концентрации N-МП.

Введение N-метилпирролидона в сульфатный электролит существенно не меняет форму ЦВА-кривых электровосстановления ионов Cu^{2+} . С ростом концентрации лактама $E_{пк}$ незначительно сдвигается в область более отрицательных значений, происходит увеличение пика катодного тока и уменьшение отношения I_a / I_k , что говорит о росте необратимости процесса (табл. 3). Величина углового коэффициента X (критерий Семерано) возрастает до 0.58, свидетельствуя об адсорбционных осложнениях механизма электродного процесса. Потенциал максимума зависит от скорости развертки и сдвигается с ростом ν в сторону более отрицательных значений, что также характерно для необратимых процессов.

Исходя из механизма гидролитического раскрытия цикла лактама в кислой среде можно предположить, что в прикатодной области формируется биполярный ион N-метиламиномасляной кислоты, который участвует в двухстадийном разряде ионов меди(II):



Кинетика электровосстановления ионов Cu^{2+} в водном и смешанном электролите, а также микроструктура и механические свойства покрытий зависят от природы заместителя в п-положении анилинового кольца молекулы N-ГБА. Увеличение электронодонорных свойств заместителя в молекуле добавки из-за усиления σ -связывания с ионами металла способствует упрочнению электроактивных комплексов с участием ПАВ, росту их адсорбционного взаимодействия с поверхностью катода и значительному торможению процесса электровосстановления.

Таблица 3. Зависимость пика катодного тока, отношения I_a / I_k , потенциала пика восстановления, разности потенциалов пиков окисления и восстановления, критерия Семерано от концентрации N-метилпирролидона в растворах с CuSO_4 0.01 М, H_2SO_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 |

3.3 Зависимость кинетики электроосаждения и физико-механических свойств никелевых покрытий от природы лактама и состава растворителя

Согласно поляризационным измерениям, проведенным в сульфатных электролитах никелирования, введение N-метилпирролидона и увеличение его содержания в растворе приводит к росту поляризации электродного процесса ΔE (рис. 7а). При этом отмечено улучшение качества покрытий: они становятся более мелкокристаллическими, равномерными, гладкими, появляется блеск. Величины основных кинетических параметров электродной реакции ($b_k \sim 120$ мВ, $\alpha \sim 0.3$) свидетельствуют об электрохимической природе лимитирующей стадии процесса.

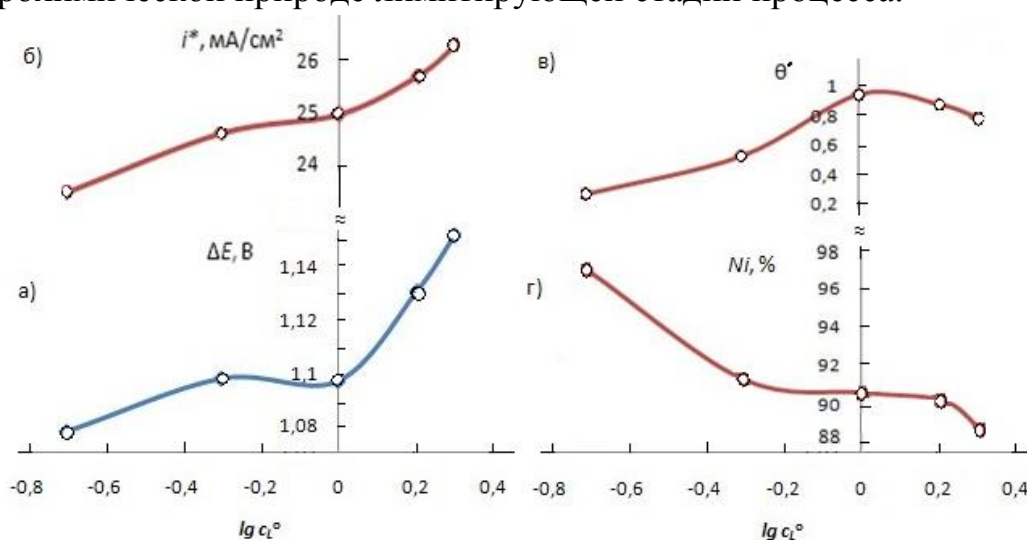
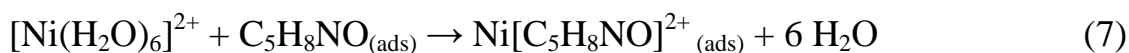


Рис. 7 – Зависимость катодной поляризации ΔE (а) и пересчитанной по массе на токовые единицы скорости процесса i^* ($D_k = 25$ mA/cm^2) (б), эффективной степени заполнения поверхности θ' ($E = -0.8$ В) (в), содержания никеля в покрытии (г) от логарифма молярной концентрации N-метилпирролидона c_L^0 в электролите никелирования.

В случае каталитически активного никеля степень специфического взаимодействия молекул N-МП с его поверхностью возрастает по сравнению

с медью и кадмием. Это отражается на емкостных характеристиках Ni-электрода в сульфатных растворах, содержащих N-МП: в широкой области потенциалов дифференциальная емкость C невелика и слабо зависит от потенциала. При потенциале восстановления катионов никеля степень заполнения поверхности Ni-катада молекулами добавки достигает $\theta' = 0.95$ при $c_L^0 = 1$ моль/л (рис. 7в). О значительных адсорбционных эффектах и включении органического компонента в покрытие говорят данные химического анализа осадков: с ростом объемной концентрации лактама процент никеля в покрытии уменьшается с 97% до 88.7%, соответственно увеличивается содержание в нем N-МП (рис. 7г).

В изученных электролитах ВГ увеличивается с ростом D_k , такая зависимость характерна для некомплексных электролитов, что дает основание считать, что катион никеля присутствует в водно-метилпирролидоновых растворах в виде простых гидратированных ионов. При pH 4 – 4.5 гидролиз лактама не происходит, поэтому предполагается 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:



Сравнительный анализ влияния N-метилпирролидона и ϵ -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. Осадок, сформированный в присутствии КЛ, имеет, как и в случае меди, особую «сфероидную» структуру. Он более равномерный и однородный, но при высоких концентрациях добавки появляются микротрещины, свидетельствующие о наличии внутренних напряжений. В отличие от МП, КЛ приводит к значительному увеличению как средней, так и максимальной микротвердости покрытий.

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 Cd^{2+} содержат 4 молекулы воды и стабилизированы за счет водородных связей между лигандами. Показано, что реакция между ионами 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 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 Cu^{2+} в водном и воднометилпирролидоновом электролите является функцией строения производных N-(2'-гидроксибензил)анилина. Увеличение электронодонорных свойств заместителя в молекуле добавки из-за роста σ -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 α с увеличени-

ем объемной концентрации лактама свидетельствуют о росте необратимости процесса. Появляется замедленная стадия “вынужденной диссоциации” аквакомплексов катионов 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 ε -капролактан.

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

Основное содержание работы опубликовано

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Скибина Л.М. Кинетика осаждения, микроструктура, триботехнические и коррозионные характеристики никельорганических покрытий / Л.М. Скибина, Е.И. Бурдина, А.И. Соколенко // Материалы Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященной 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина, Москва. – 2010. – том 1. – с. 337.

6. Скибина Л.М. Роль адсорбированных комплексов металла и органических компонентов смешанного электролита в кинетике электровосстановления ионов кадмия / Л.М. Скибина, Е.И. Бурдина // Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН 2010», Воронеж. – 2010. – том I. – с. 175-178.

7. Бурдина Е.И. Роль комплексообразования в растворе и на электродной поверхности в кинетике электровосстановления ионов меди и кадмия / Е.И. Бурдина, Л.М. Скибина // Материалы V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) 16-19 ноября 2010, Иваново. – 2010. – с. 58.

8. Скибина Л.М. Кинетика электроосаждения, структура и свойства наноструктурированных металлополимерных покрытий на основе меди и никеля // Л.М. Скибина, Е.И. Бурдина, А.И. Соколенко // Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» 25-28 апреля 2011, Саратов. – 2011. – с. 59-61.

9. Бурдина Е.И. Защитные металлорганические покрытия на основе меди и никеля / Е.И. Бурдина, Л.М. Скибина // Сборник тезисов и статей научной школы для молодежи “Коррозия, старение и биоповреждение

материалов как основной фактор надежности технических систем” Новочеркасск. – 2011. – с. 116-119.

10. Скибина Л.М. Исследование кинетики электроосаждения, микроструктуры поверхности и физико-механических свойств металлоорганических покрытий на основе меди и никеля / Л.М. Скибина, Е.И. Бурдина, М.И. Мазурицкий // Материалы IV международной научно-технической конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Плес, 17-21 сентября 2012. – Плес, 2012. – с. 62.

11. Бурдина Е.И. Кинетика электрокристаллизации, структура и некоторые свойства металлополимерных покрытий на основе никеля // Е.И. Бурдина, Л.М. Скибина, А.И. Соколенко, А.А. Кужаров // Материалы VII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Иваново, 25-28 сентября 2012 г. – Иваново, 2012. – с. 50.

12. Скибина Л.М. Кинетика катодных процессов при формировании никельполимерных покрытий из сульфатных электролитов / Л.М. Скибина, Е.И. Бурдина, Ю.И. Юзюк // Материалы VI Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - ФАГРАН-2012". – Воронеж, 2012. – с. 112.

13. Бурдина Е.И. Влияние азотсодержащих ПАВ на кинетику электроосаждения меди и качество формирующихся покрытий / Е.И. Бурдина, Л.М. Скибина, Н.В. Михайлуц // Международная объединенная конференция V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» Плес, Ивановская область, 16–20 сентября 2013. – Плес, 2013. – с. 88.

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.

Заказ № 3552. Тираж 100 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88
