

---

---

**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

---

---

УДК 541.138.3:546

## **ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛАКТАМОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И МОРФОЛОГИЮ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ**

© 2019 г. Л. М. Скибина<sup>1, \*</sup>, Д. К. Мауэр<sup>1</sup>, А. И. Соколенко<sup>2</sup>, О. А. Дуран Дельгадо<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Минобрнауки, Б. Садовая, 105, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: anibiks@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.04.2018 г.

После доработки 10.05.2018 г.

Принята к публикации 13.06.2018 г.

Методом стационарного электролиза изучено влияние строения и концентрации ряда органических кислот на кинетические параметры электроосаждения никеля из сульфатных электролитов, содержащих циклические лактамы —  $\epsilon$ -капролактam (КЛ) и N-метилпирролидон (МП), микроструктуру, средний размер зерна и ориентацию кристаллитов. Совместный анализ данных поляризационных, адсорбционных и спектральных исследований показал, что усиление адсорбции аминокислот в присутствии лактамов приводит не только к увеличению поляризации процесса, но и к существенным изменениям морфологии поверхности. Согласно данным рентгенофазового анализа и СЭМ, в присутствии аминокислот поверхность выравнивается, уменьшается размер зерен, в ряде случаев появляется преимущественная ориентация кристаллитов. Образование металлополимерных остроконечных зерен в покрытиях, полученных в присутствии КЛ и глицина, приводит к образованию сплошного сглаженного слоя и появлению зеркального блеска у осадков.

*Ключевые слова:* электроосаждение, никель, кинетика, морфология, покрытие, поверхностный слой, адсорбция, циклические лактамы

**DOI:** 10.1134/S0044185619030239

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых технологий нанесения качественных покрытий, поиску эффективных добавок к электролитам, позволяющих значительно интенсифицировать процесс осаждения металлов и получать покрытия с оптимальным набором полезных свойств [1]. Широкому применению никелевого покрытия способствовала его высокая антикоррозийная стойкость в атмосфере, в растворах щелочей и некоторых органических кислот. Введение органических добавок в электролиты позволяет получать качественные покрытия без существенного снижения скорости электроодного процесса, а включение органических соединений приводит к формированию композиционных покрытий, обладающих целым набором полезных физико-химических свойств.

Ранее была показана возможность формирования модифицированных полимером никелевых покрытий в процессе электролиза суспензий, содержащих тонкодисперсные порошки полимерных соединений. Так, в работе [2] исследовано электроосаждение металлополимерного никелевого по-

крытия, модифицированного политетрафторэтиленом. Отмечено высокое качество осадков, их повышенная коррозионная стойкость и низкие коэффициент трения и внутренние напряжения. Однако такой метод предполагает постоянное перемешивание электролита, поскольку находящиеся в суспензии частицы склонны к седиментации, к тому же состав покрытия нестабилен во времени. Новые возможности предоставляет использование растворов, содержащих органические соединения, способные к электрохимической полимеризации и включению в осадок с образованием композиционных покрытий с новыми, улучшенными по сравнению с чистым металлом характеристиками. Одной из таких добавок является N-метилпирролидон, показавший высокую эффективность при осаждении с никелем [3, 4]. Установлено, что присутствие высоких концентраций N-метилпирролидона в сульфатном электролите никелирования приводит к включению его в осадок и, как следствие, улучшению качества и физико-механических свойств покрытий (адгезия, равномерность, мелкокристалличность, коррозионная стойкость, износостойкость, коэффициент трения).

**Таблица 1.** Зависимость основных кинетических параметров процесса электроосаждения никеля от природы  $\alpha$ -аминокислоты ( $c_L = 10^{-3}$  моль/л)

Добавка	$i_o$ , мА/см <sup>2</sup>	$b_k$ , В	$\alpha$
–	0.22	0.192	0.15
Глицин	0.04	0.192	0.15
L-аргинин	0.02	0.111	0.27
L-лейцин	0.10	0.179	0.16
L-гистидин	0.01	0.187	0.16
L-валин	0.02	0.254	0.12

Триботехнические характеристики таких покрытий обеспечивают возможность их работы даже в режиме сухого трения [4].

В качестве присадки к электролитам никелирования ранее было рассмотрено еще одно соединение –  $\epsilon$ -капролактam, относящееся к классу циклических лактамов. Показано [5], что вращение органической компоненты в металл сопровождается ее электрохимически инициированной полимеризацией и ведет к формированию металлополимерных покрытий [6], поверхностная проводимость которых заметно выше, чем у чистого металла. Таким образом, было показано, что композиционные покрытия, модифицированные органическими включениями, можно получать не только из электролитов-суспензий.

Среди различных нетоксичных комплексообразователей, широко используемых в современной гальванотехнике для нанесения никелевых покрытий, важное место занимают аминокислоты [7–16], поскольку их применение, с одной стороны, значительно повышает возможности образования различных по составу и прочности комплексов, открывая практически неограниченные возможности управления процессом электровосстановления, а с другой – позволяет решать проблему утилизации отходов. Большинство таких исследований посвящено глицину и лейцину [11–16], которые, помимо комплексообразующих, проявляют буферные свойства и позволяют поддерживать постоянство pH прикатодного слоя [14].

Биполярный характер иона глицина обуславливает возможность адсорбции его как на положительно, так и на отрицательно заряженных поверхностях электрода. Эффекты адсорбции ПАВ, как известно, могут улучшить качество получаемого гальванического осадка, изменить энергию активации электродных процессов и строение поверхности металла, а, следовательно, кинетику и механизм электрохимических реакций. Несмотря на то, что изучению характерных особенностей выделения никеля из электролитов, содержащих глицин и лейцин, посвящен целый ряд работ, вопрос о природе разряжающейся частицы

и механизме их влияния на кинетику процесса остается открытым. Например, достаточно полно исследованы кислотно-основные равновесия в растворах их комплексных соединений с ионами никеля(II) [11–14]. Показано, что лейцин с акваионами никеля в водных растворах образует моно-, ди- и трилигандные комплексы, выход которых определяется соотношением концентраций компонентов и кислотностью раствора [15, 16]. Образование аналогичных комплексов с анионами глицина, аланина и серина в хлоридных электролитах обсуждается в статье [8]. Установлено, что доля аквакомплексов уменьшается с усложнением молекулы аминокислоты от глицина к серину. Причем образования комплексов никеля с протонированной формой алифатических аминокислот, не содержащих дополнительных атомов азота, ранее установлено не было [17].

К настоящему времени экспериментально доказано, что катионы двухвалентного никеля существуют в водном растворе в виде гексагидратов, имеющих устойчивую октаэдрическую конфигурацию [18], вследствие чего перенапряжение выделения никеля из водных растворов достаточно высоко. Причем частичная дегидратация комплексов происходит непосредственно перед электродной реакцией [19]. Как известно, аминокислоты, с одной стороны, значительно повышают лабильность внутренней координационной сферы комплексов с их участием [18, 20], а с другой, в электролитах никелирования способны образовывать мостики электронной проводимости [12], что способствует облегчению электродной реакции. По мнению же авторов [11], при последовательном замещении молекул воды в координационной сфере акваионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  одним или двумя ионами бидентантного лейцина устойчивость координационного полиэдра должна возрастать вследствие хелатного эффекта и образования более прочных связей металл-азот в экваториальной плоскости.

Таким образом, нет единого мнения о природе и прочности электроактивных комплексов, образующихся в электролитах никелирования. К тому же участие аминокислот в координации с ионами никеля в растворе должно существенно сказываться не только на составе и прочности образующихся комплексов и, соответственно, на кинетике катодного процесса, но также на структуре и морфологии поверхности, что определяет функциональные свойства покрытий [21]. Настоящее исследование позволяет проанализировать взаимосвязь между природой и строением органических кислот и их влиянием на параметры электродного процесса и морфологию формирующегося осадка.

Цель работы – провести сравнительный анализ поведения органических кислот в электроли-

тах никелирования, содержащих циклические лактамы, изучить влияние природы и концентрации добавок на кинетику электроосаждения и микроструктуру поверхности металлических и композиционных покрытий на основе никеля.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В режиме стационарного электролиза исследовали электролиты никелирования, содержащие:  $\text{NiSO}_4$  в интервале концентраций от 0.25 до 1 моль/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0.5 моль/л. Добавки вводились в следующих концентрациях (моль/л):  $\epsilon$ -капролактам и *N*-метилпирролидон от 0.05 до 2.0, органические кислоты от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$ . Использовали бидистиллят и химически чистые реактивы. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме в стеклянной ячейке объемом 50 см<sup>3</sup>. Площадь катода (медь) – 2 см<sup>2</sup>, анода (Н-1) – 20 см<sup>2</sup>. Все электрохимические измерения проводили при 298 К в термостатированной трехэлектродной ячейке с коаксиальным расположением электродов. Электроды обезжиривали этанолом, декапировали в разбавленной (1 : 1)  $\text{HNO}_3$ , промывали и высушивали. Электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный. Диффузионный скачек потенциала устраняли по методу “солевого мостика” с помощью капилляра Луггина, заполненного насыщенным раствором хлорида калия. Источником питания служил прибор УИП-2, силу тока в цепи регистрировали миллиамперметром М-253. Потенциал рабочего электрода фиксировали цифровым вольтметром В7-35.

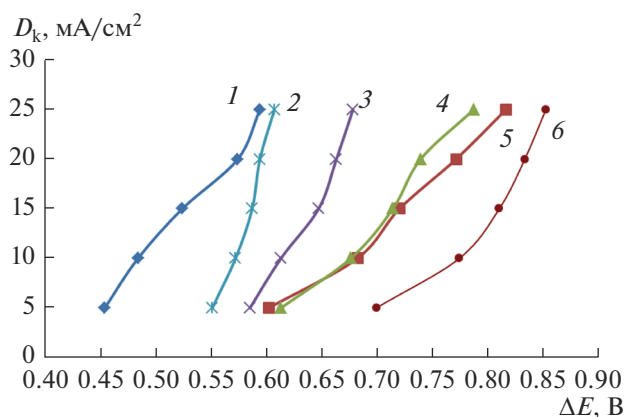
О скорости осаждения никеля и толщине покрытия судили по результатам взвешивания на аналитических весах ЛВ 210-А до и после опыта с точностью  $\pm 10^{-4}$  г. Данные гравиметрических измерений пересчитывали на токовые единицы. Толщину покрытия рассчитывали по формуле:

$$\delta_{\text{ср}} = \frac{\Delta m \times 10^4}{sd}, \text{ мкм, где } S - \text{площадь электрода, см}^2, d - \text{плотность никеля, г/см}^2. \text{ Методика измерения емкости электрода описана в [4].}$$

Исследования микроструктуры и морфологии поверхности проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER P-47 [22]. В методе РФА используется явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны  $\lambda$  порядка величины межатомных расстояний в кристалле [23].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные поляризационных измерений, проведенных в стационарных условиях на медном катоде (рис. 1), показывают, что изученные аминокислоты увеличивают поляризацию электродно-

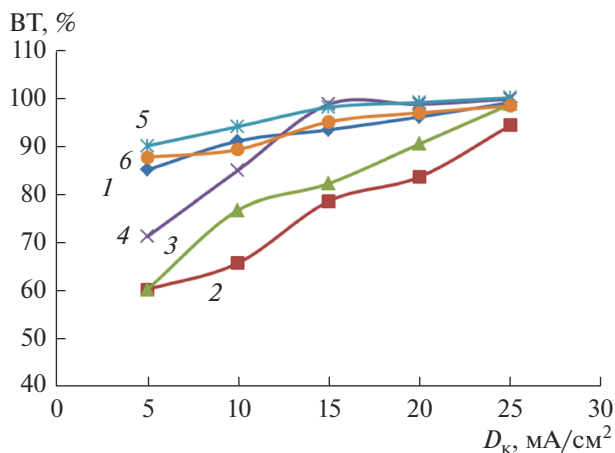


**Рис. 1.** Экспериментальные суммарные поляризационные кривые, полученные в концентрированных электролитах никелирования без добавок (1) и с добавками  $\alpha$ -аминокислот: лейцин (2), аргинин (3), гистидин (4), валин (5), глицин (6).  $c_L = 10^{-3}$  моль/л.

го процесса, но не все в равной степени улучшают качество осадков никеля в рассмотренном интервале плотностей тока  $D_k$ . Особенности влияния аминокислот на кинетику процесса и качество покрытия определенно связаны со строением их молекул: удлинение углеводородного радикала, разветвление цепи, появление в ней гетероатомов и циклических фрагментов должно сказываться на адсорбционных и координирующих свойствах добавок и, как следствие, на кинетике электроосаждения никеля, микроструктуре и морфологии поверхности.

Поскольку никель выделяется при достаточно высоких электродных потенциалах ( $\sim 0.9$ – $1.1$  В, х. с. э.), на катоде возможно протекание побочных реакций, о чем свидетельствуют значения выхода по току (ВТ) никеля, рассчитанные по привесам катода (рис. 2). Согласно приведенным данным ВТ никеля намного ниже 100%, особенно при низких плотностях тока ( $D_k < 15$  мА/см<sup>2</sup>). Прслеживается тенденция снижения ВТ металла с усложнением молекулы аминокислоты: наиболее низкие значения отмечены для валина, аргинина и гистидина, тогда как глицин и лейцин существенного влияния на ВТ никеля не оказывают.

Максимальное торможение катодной реакции наблюдается в присутствии глицина, строение которого способствует как адсорбции на поверхности электрода, так и участию в координации с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . Высокая поляризация процесса также наблюдалась в присутствии валина и гистидина, имеющего циклический фрагмент в составе молекулы. Удлинение же углеводородного радикала при переходе к лейцину и аргинину сопровождается некоторым снижением поляризации (рис. 1). Изменение кинетики электроосаждения сказывалось на качестве и структуре осадка. В

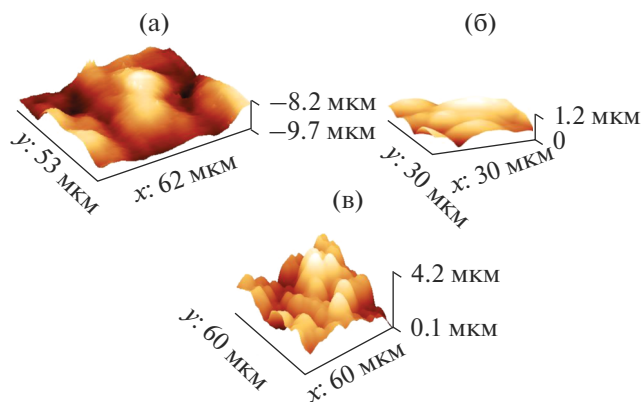


**Рис. 2.** Зависимость выхода по току никеля от плотности поляризующего тока  $D_k$  в фоновом электролите (1) и в присутствии добавок: валина (2), гистидина (3), аргинина (4), лейцина (5), глицина (6).

частности, в присутствии валина формировались полублестящие, идеально ровные мелкокристаллические осадки никеля, что хорошо видно при сравнении 3d сканов поверхности никеля, полученного из водного электролита (рис. 3а) и с добавкой валина (рис. 3б). На микрофотографиях отчетливо видно, что высота неровностей поверхности уменьшается. Таким образом, введение изопропильного радикала в  $\alpha$ -положение молекулы глицина положительно сказывается на качестве покрытия.

Поскольку, согласно емкостным измерениям, лейцин существенно понижает емкость никелевого катода в области потенциалов осаждения никеля, можно предположить, что разряд ионов  $Ni^{2+}$  осуществляется через адсорбционную пленку на поверхности катода. В присутствии лейцина морфология поверхности изменяется кардинально: наблюдаются существенные неоднородности в структуре субмикро- и нанозерен: кристаллиты вытягиваются и представляют собой линейчатые трубки (рис. 3в). Обнаружены зерна с высокой (до 200 мкм) плотностью дислокаций. При этом дислокации распределены хаотически, выстраиваются в дислокационные стенки, формируя границы с малоугловыми разориентировками. Внутри части зерен наблюдается формирование нанодвойников, содержащих прослойки глобулярного характера. В связи с этим, происходит формирование мелкокристаллической структуры с плотно стоящими, близкими по размерам сфероидами.

Для подтверждения формирования пленки, имеющей наноразмеры, образцы подвергли рентгеноструктурному анализу. Особый интерес представляло покрытие, сформированное из электролита с лейцином, поскольку его структура наиболее существенно отличалась от стандартного образца,



**Рис. 3.** 3D модель АСМ исследования никелевого покрытия, полученного из фоновго электролита (а), в присутствии добавки валина (б) и лейцина (в).

полученного из фоновго раствора (рис. 3в). Полученные данные представлены на рис. 4.

Приведенный на рис. 4а спектр демонстрирует неравномерное увеличение интенсивности пиков граней кристаллов покрытия, полученного в присутствии лейцина, что свидетельствует о преобладании одной из граней в поверхностном слое и позволяет говорить о появлении преимущественной ориентации кристаллитов. Вместе с уменьшением рассеиваемости (рис. 4б) это позволяет ожидать изотропных свойств у такого покрытия. Согласно данным дифрактограмм, упаковка металлической фазы более сгруппирована (рис. 4в, кривая 2), кристаллиты имеют ярко выраженный наноразмер — 35 нм (рис. 4г), что  $\sim$  в 1.5 раза меньше частиц, полученных из электролита без добавки.

Для количественной оценки влияния строения аминокислот на электроосаждение никеля были рассчитаны основные кинетические параметры процесса. Для их определения поляризационные кривые были перестроены в тафелевых координатах  $\Delta E - \lg i$ . Экстраполяцией полученных прямых на ось абсцисс были найдены токи обмена  $i_0$ , а по тангенсу угла наклона определены  $b_k$  и коэффициент переноса  $\alpha$ . Полученные результаты показывают, что снижение тока обмена катодной реакции происходит в присутствии всех аминокислот, наиболее существенное в присутствии гистидина. Наличие в молекуле циклического фрагмента и дополнительных атомов азота увеличивает ее координирующие свойства и, возможно, является причиной значительного затруднения катодной реакции. В присутствии валина усиливается необратимость катодного процесса. Значения углового коэффициента тафелевой зависимости находится в пределах, характерных для процессов, контролируемых реакцией разряда ( $b_k =$

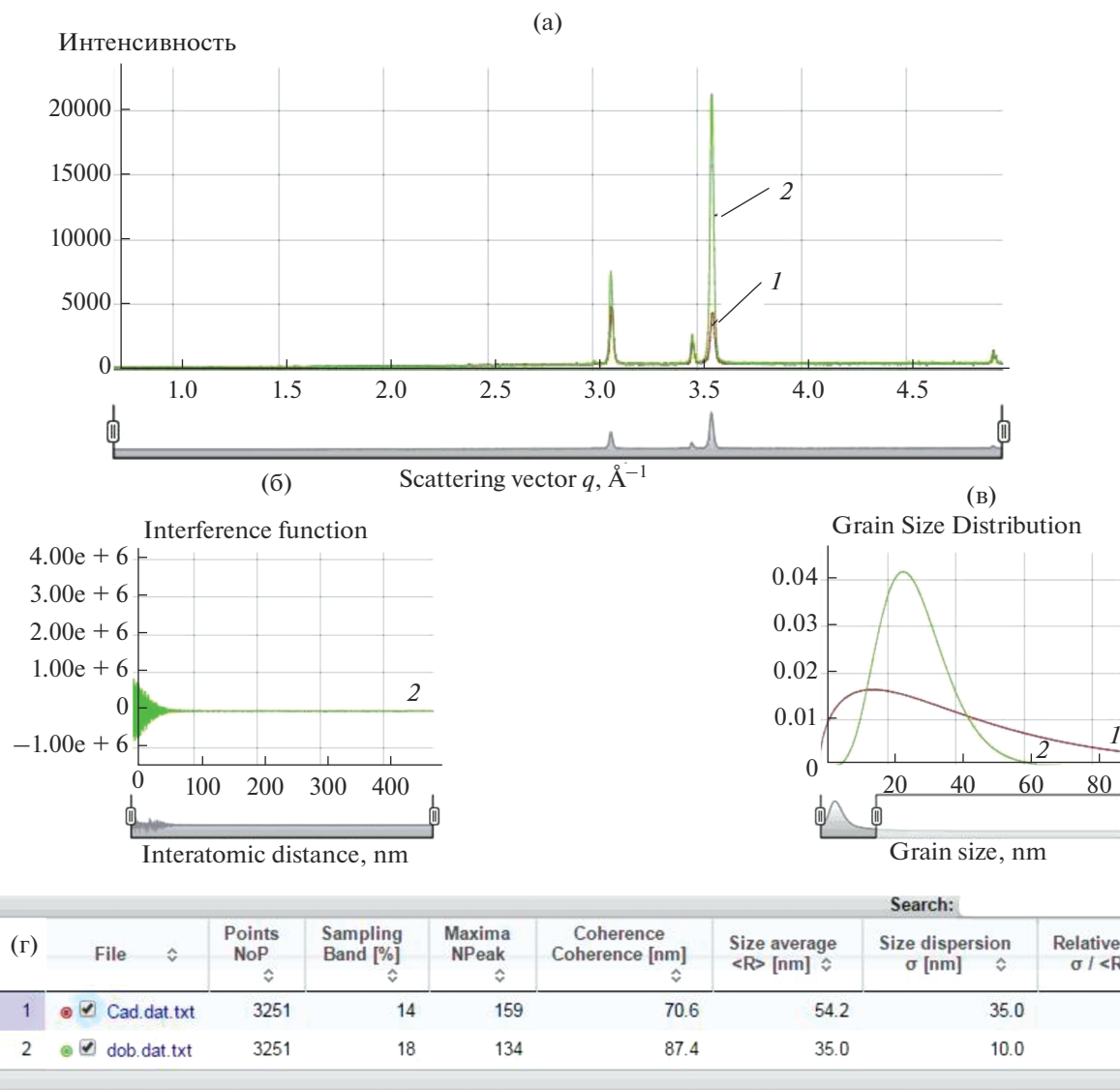


Рис. 4. Результаты PCA никелевого покрытия, полученного из фонового электролита (1), и в присутствии добавки лейцина (2).

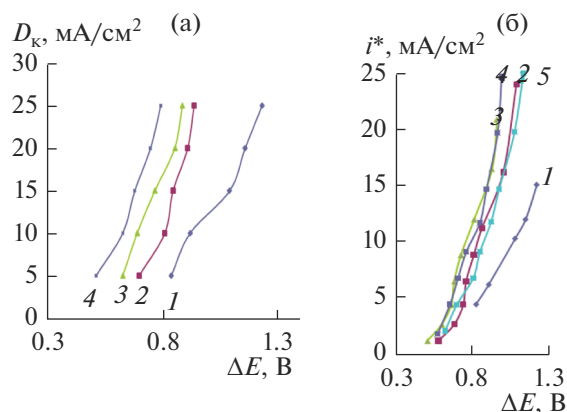
= 120–200 мВ), что подтверждает кинетический контроль процесса.

Исследования, проведенные в электролитах никелирования с варьируемой концентрацией основной соли, показали, что с уменьшением содержания сульфата никеля в электролите растет поляризация процесса (рис. 5а), улучшается качество, микроструктура и адгезия к основе [24]. Анализ данных по влиянию концентрации  $\epsilon$ -капролактама на кинетические параметры электроосаждения никеля показывает, что его введение в низкоконцентрированные растворы сульфата никеля приводит к увеличению тока обмена, который возрастает с увеличением концентрации лактама в растворе. Это, согласно [25], наблюда-

ется в случае участия в электрохимической реакции комплексных форм, преобладающих в растворе. И если в концентрированных растворах это явление наблюдалось только при высоких концентрациях КЛ (больше 1 моль/л [5]), то в изученных системах, когда концентрация основной соли составляла 0.25 моль/л, увеличение тока обмена отмечено во всей изученной области концентраций добавки.

Таким образом, уменьшение содержания основной соли в сульфатном электролите приводит к участию в электрохимической реакции образующихся в растворе комплексов ионов  $Ni^{2+}$  с КЛ. При восстановлении последних на катоде ионы никеля образуют металлическую фазу с включени-



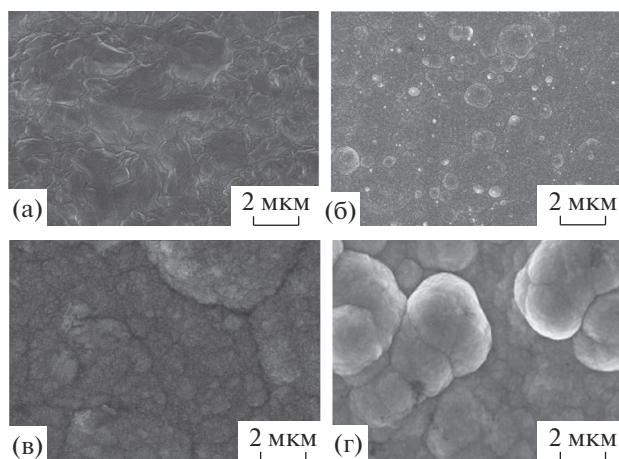


**Рис. 5.** Поляризационные кривые электроосаждения никеля при различных концентрациях  $\text{NiSO}_4$  (моль/л): 0.25 (1); 0.5 (2); 0.75 (3) и 1.0 (4) (а) и (б) зависимость скорости осаждения  $i^*$  никеля от поляризации  $\Delta E$  в присутствии добавки КЛ при  $c_L^0$ , моль/л: 0 – 1; 0.05 – 2; 0.1 – 3; 0.25 – 4; 0.5 – 5.  $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.25$  моль/л.

ем молекул капролактама и остатков аминокaproновой кислоты [26]. Под действием тока происходит “сшивание” этих фрагментов с образованием соответствующего полимера, что способствует формированию на катоде металлополимерного покрытия. Условия протекания данных реакций зависят от размера цикла лактама, а также от количества и положения заместителей. Полимеризация таких веществ протекает под действием катализаторов катионного и анионного типов, в случае лактамов легче всего полимеризуются семи- и девятичленные циклы [27], поэтому электрохимическая полимеризация КЛ при его соосаждении с никелем должна протекать эффективнее, чем, например, в случае N-метилпирролидона. Проявлению ускоряющего эффекта КЛ (рис. 5б) может способствовать разряд из адсорбированного состояния комплексных соединений, в которых молекула лактама выступает в роли мостикового лиганда [26].

Для оценки влияния циклических лактамов и лейцина при их раздельном и совместном присутствии в электролите никелирования были получены микрофотографии поверхностей методом АСМ (рис. 6). Никелевое покрытие, сформированное в присутствии КЛ, имеет особую “сферидную” структуру. По сравнению с чистым никелем (рис. 6а) оно более равномерно и однородно, при большом увеличении хорошо видно наличие сферических включений (рис. 6б). Исследования, проведенные с помощью романовского спектрометра, обнаруживают наличие КЛ в составе никелевого покрытия.

Морфология поверхностей никеля, полученных из электролитов, содержащих лейцин, достаточно



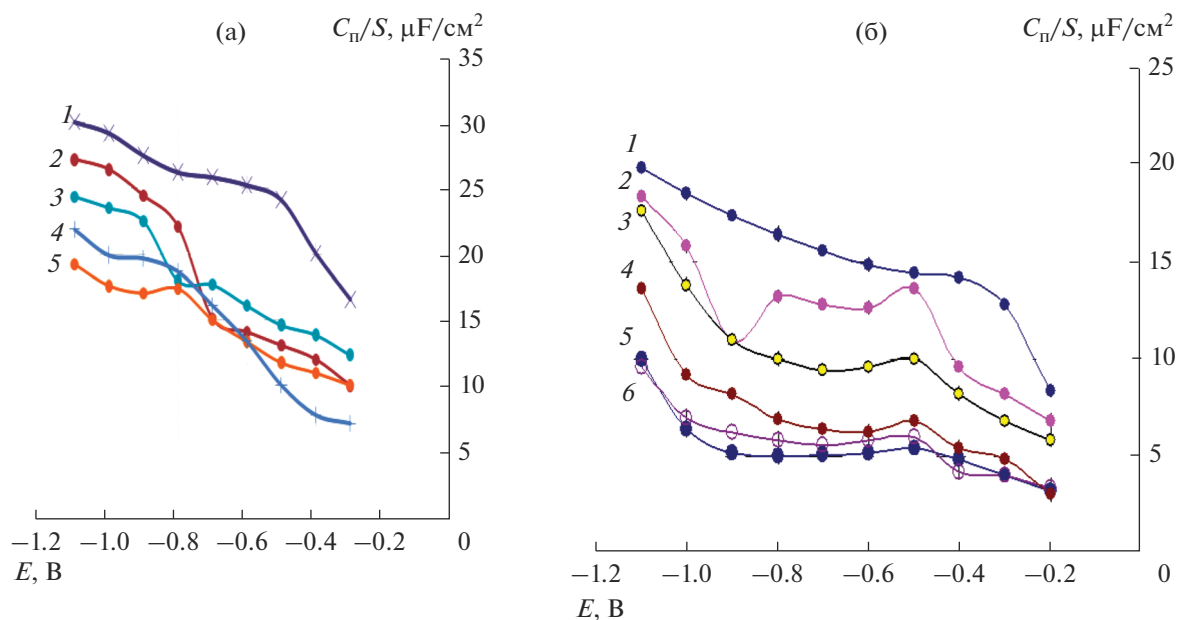
**Рис. 6.** Электронно-микроскопические снимки поверхностей никелевых покрытий<sup>1</sup>, полученных из фонового электролита (а) и в присутствии: КЛ (б), лейцина (в), МП и лейцина (г).  $c_{\text{МП}}^0 = c_{\text{КЛ}}^0 = 0.5$  моль/л.  $c_{\text{Лейцина}}^0 = 10^{-3}$  моль/л. Масштаб: 2 мкм.

гладкая, равномерная, без дефектов (рис. 6в). Пленки, сформированные из смешанного электролита (МП + лейцин), явно свидетельствуют о включении органических фрагментов в осадок (рис. 6г). Таким образом, совместный анализ материала по изучению кинетики и механизма электроосаждения никеля в присутствии аминокислот с данными спектральных измерений, показал, что комплексообразующие возможности N-метилпирролидона сохраняются при образовании им сополимеров, что позволяет управлять характером пространственного распределения металла в образующейся наноструктурной металлополимерной пленке [4].

Емкостные измерения, проведенные в электролитах, содержащих КЛ и глицин (рис. 7а), показывают, что при совместном присутствии добавок наблюдается четкая зависимость емкости двойного слоя от концентрации аминокислоты. Полученные данные свидетельствуют о постепенном увеличении поверхностной концентрации глицина с ростом его объемной концентрации, причем адсорбция глицина усиливается в присутствии КЛ. Возможно, это связано с комплексообразованием ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с молекулами КЛ и закономерным увеличением адсорбционной активности аминокислоты.

В отличие от КЛ N-метилпирролидон понижает емкость двойного электрического слоя при потенциалах осаждения никеля ( $\sim -0.8 \dots -1.1$  В, х. с. э.)

<sup>1</sup> Фотографии были получены сотрудником кафедры нанотехнологий ЮФУ Н.В. Лянгузовым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность



**Рис. 7.** Зависимость дифференциальной емкости  $C_n/S$  никелевого электрода в 0.1 М р-ре  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (а) без добавки (1) и при совместном присутствии КЛ + ГЛ:  $C_{\text{КЛ}} = 0.1$  моль/л,  $c_{\text{ГЛ}}^0$ , моль/л:  $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3)  $5 \times 10^{-2}$  (4),  $10^{-1}$  (5); (б) в присутствии добавки N-метилпирролидона при  $c_{\text{МП}}^0$ , моль/л: 0.1 – 1; 0.2 – 2; 0.5 – 3; 1.0 – 4; 1.6 – 5; 2.0 – 6.

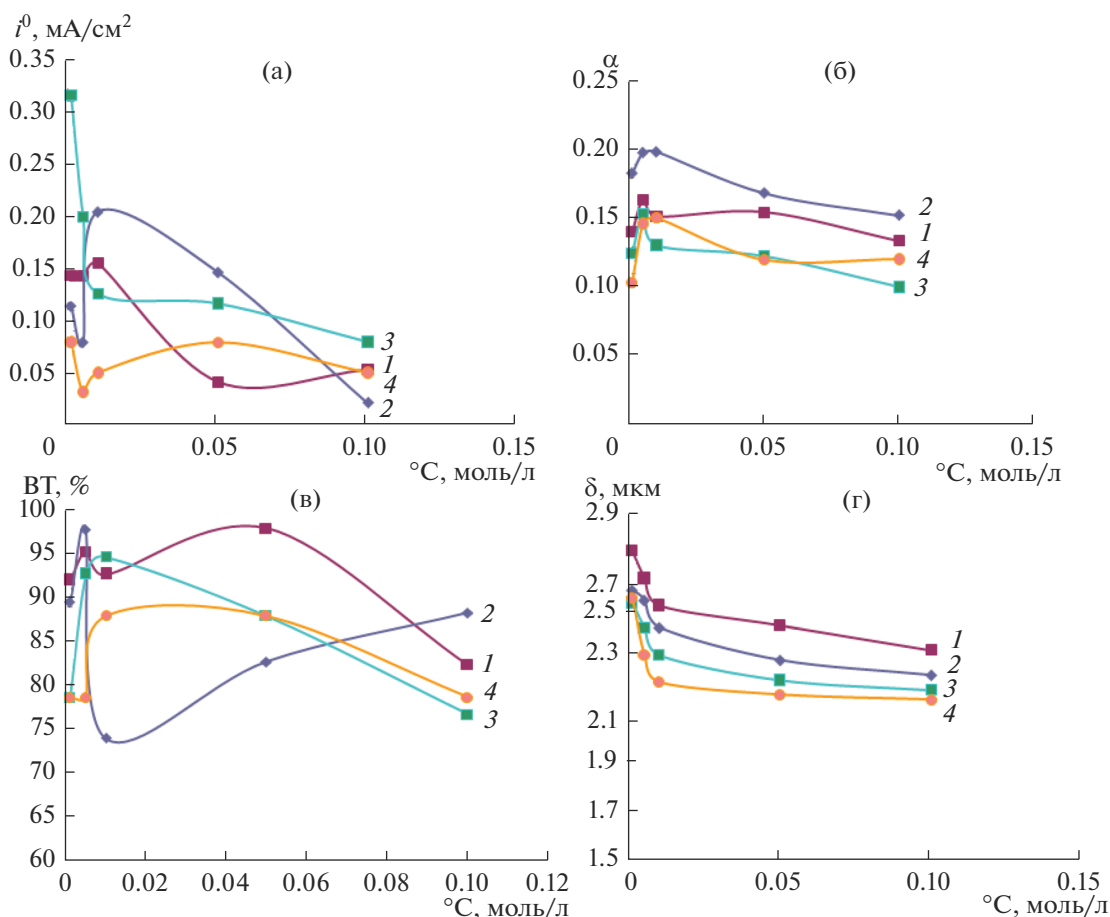
(рис. 7б). Как следствие, в присутствии N-метилпирролидона наблюдается значительное затруднение электродной реакции, как в фоновом электролите, так и в присутствии аминокислот. При этом, судя по микрофотографиям поверхности покрытия, полученного из электролита, содержащего лейцин, на катоде формируются никелевые пленки, модифицированные полимером (рис. 6г).

Проведенные поляризационные и адсорбционные исследования показали, что эффективность циклических лактамов и аминокислот оптимальна при их совместном присутствии в электролите, поэтому на следующем этапе были определены основные кинетические параметры процесса в присутствии глицина и КЛ, а также гликолевой и пировиноградной кислот в зависимости от  $c_L^0$  (рис. 8). В изученных системах зависимость тока обмена от концентрации имеет минимум при  $c_L^0 = 0.01$  моль/л за исключением гликолевой кислоты, в присутствии которой ток обмена монотонно снижается (рис. 8а, кривая 3). При этой же концентрации на зависимостях коэффициента переноса  $\alpha$  от  $c_L^0$  отмечен максимум (рис. 8б). Экстремальными являются и зависимости ВТ от  $c_L^0$  (рис. 8в); в содержащем глицин электролите осадки никеля формировались с самым высоким выходом по току и скоростью осаждения (рис. 8в, 8г, кривая 1). Зависимость толщины осадка от  $c_L^0$  достаточно проста и однотипна для

всех изученных систем: с увеличением концентрации она снижается, стабилизируясь при  $c_L^0 > 0.01$  моль/л (рис. 8г).

Значительные затруднения электроосаждения никеля наблюдалось только в присутствии гликолевой кислоты (рис. 8, кривая 3). Отмечено снижение тока обмена (рис. 8а) и минимальные значения коэффициента переноса  $\alpha$  (рис. 8д, кривая 3), что свидетельствует о высокой степени необратимости процесса. В этом случае на катоде формировались, хотя и без блеска, но ровные осадки хорошего качества, чего нельзя сказать о покрытиях, сформированных в присутствии пировиноградной кислоты. Судя по полученным данным, наличие в молекуле кислоты дополнительной гидроксильной группы, которая может быть еще одним координационным центром при комплексообразовании с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , должно положительно сказываться на параметрах осажденного никеля, в отличие от карбонильной группы в молекуле пировиноградной кислоты, в присутствии которой внешний вид покрытия ухудшается.

Исследование морфологии поверхностей тонкослойных пленок методом АСМ в прерывисто-контактном режиме с одновременной визуализацией рельефа и фазового контраста показало существенные различия в анализируемых поверхностях. Сравнение сканов поверхности чистого металла и пленок, полученных из электролитов с добавками, показало наличие в последних



**Рис. 8.** Зависимость тока обмена реакции электровосстановления ионов  $Ni^{2+}$  (а), коэффициента переноса  $\alpha$  (б), выхода по току ВТ ( $D_k = 15 \text{ mA/cm}^2$ ) (в) и толщины осадка  $\delta$  (г), полученного за 10 мин, от концентрации: глицина (1), глицина в присутствии КЛ (0.1 моль/л) (2), гликолевой кислоты (3), пировиноградной кислоты (4).

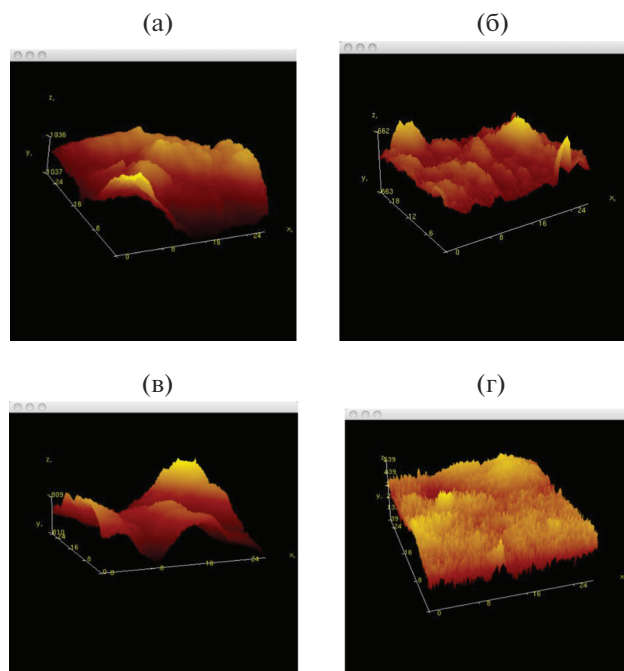
сплошных сросшихся слоев, с величиной зерна, лежащем в нанометровом диапазоне. Так, из электролитов с глицином, формируется матрица глобулярного характера (рис. 9а), размер глобул лежит в пределах 300 нм. В местах соприкосновения глобул образуются поры, появление которых обусловлено достаточно крупными зернами осадка, не плотно прилегающими друг к другу. Образование пор можно объяснить выделением пузырьков водорода одновременно с осаждением никеля вследствие высокой поляризации процесса в присутствии глицина (рис. 1, кривая б), что должно негативно сказываться на физико-механических и защитных свойствах покрытий. Исследования по оценке пористости отложений в зависимости от состава электролита и условий осаждения [28] позволяют уменьшить количество пор в осадках никеля и предложить оптимальный режим электролиза [29].

Покрытия, сформированные из электролитов с добавлением гликолевой кислоты, также имеют глобулярную структуру с высотой пиков до 60 нм

(рис. 9б), но расстояния между глобулами равномерное, что ведет к формированию плотного слоя. В присутствии добавки происходит изменение механизма осаждения, следствием чего является увеличение поляризации и снижение тока обмена (рис. 8а, кривая 3). Образование гладких и мелкозернистых отложений связано с уменьшением размеров глобул и уплотнением кристаллического пакета [30].

В случае КЛ происходит слияние островков металла и полимера, что приводит к образованию сплошного сглаженного слоя (рис. 9в). Появление металлополимерных остроконечных зерен в покрытиях, полученных в электролите, содержащем КЛ и глицин (рис. 9г), можно объяснить проявлением эффекта локальной электризации полимера вследствие самоориентации носителей заряда в сравнительно эластичную полимерную матрицу. Изменение кинетики электрокристаллизации, осложненное включением органических фрагментов в металлическую матрицу, явилось причиной существенного улучшения внешнего





**Рис. 9.** 3D модели покрытий, полученных в присутствии глицина (а); гликолевой кислоты (б) ( $c_L^0 = 10^{-2}$  моль/л);  $\epsilon$ -капролактама ( $c_{\text{КЛ}}^0 = 10^{-1}$  моль/л) (в) и при совместном присутствии КЛ и глицина (г).

вида и микроструктуры осадков: были получены мелкокристаллические гладкие покрытия с зеркальным блеском. Сканы поверхности осадков, сформированных в присутствии КЛ и глицина, демонстрируют идеальную структуру слоя, состоящего из мельчайших кристаллитов, вплотную прилегающих друг к другу (рис. 9г).

Таким образом, варьирование составом электролита и режимами электроосаждения позволяет влиять как на кинетические закономерности реакции, так и на параметры зародышей металлической фазы в формирующихся металлополимерных покрытиях, что хорошо иллюстрируют данные рентгенофазового анализа и АСМ.  $\alpha$ -аминокислоты, благодаря своим адсорбционным и координирующим свойствам, не только в разной степени осложняют протекание катодного процесса, но также влияют на микроструктуру: число, размер, ориентацию зерен осадка и плотность упаковки формирующихся кристаллов. В частности, в присутствии валина размер зерна уменьшается более, чем в 7 раз по сравнению с фоновым раствором. При формировании осадков из электролитов, содержащих лейцин, происходит увеличение плотности упаковки кристаллов и у них появляется преимущественная ориентация, что позволяет ожидать у таких покрытий изотропных свойств.

Уникальные свойства циклических лактамов позволяют им, включаясь в состав электрооса-

жденного никеля, существенно изменять морфологию покрытия и придавать ему новые функциональные свойства. По сравнению с чистым никелем оно более равномерно, а при большом увеличении хорошо видно наличие сферических включений. Показано, что в присутствии КЛ и МП положительный эффект аминокислот усиливается, что проявляется в формировании никельполимерных осадков высокого качества с идеальной микроструктурой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu Yang-tao, Dai Yu-jie, Zhang Wei, Xia Tian-dong* // Surface & Coatings Technology. 2017.
2. *Кузнецова Е.В.* // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. В. 5. С. 1155.
3. *Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Соколенко А.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 539.
4. *Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Соколенко А.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 502.
5. *Скибина Л.М., Кузнецов В.В., Сухоленцев Э.А.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 182.
6. *Тарасевич М.Р., Орлов С.Б.* Электрохимия полимеров / Под ред. Тарасевича М.Р. М.: Наука, 1990. 238 с.
7. *Yiyuan Zhang, Bingsuo Pan* // J. Electroanal. Chemistry. 2017. V. 796. P. 43.
8. *Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Долгих О.В.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 4. С. 446.
9. *Sotskaya N.V., Sapronova L.V., Dolgikh O.V.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 1. P. 22.
10. *Sotskayaz N.V., Sapronova L.V., Dolgikh O.V.* // Russian J. Electrochemistry. 2014. V. 50. № 12. P. 1137.
11. *Иванов С.В., Троцюк И.В.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 3. С. 265.
12. *Иванов С.В.* // Укр. химич. журн. 1992. Т. 58. № 8. С. 665.
13. *Долгих О.В., Соцкая Н.В., Шаманова Е.С.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 275.
14. *Бу Тху Зуен, Долгих О.В., Соцкая Н.В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 37.
15. *Pasternack R.F., Gibbs E., Cassatt J.C.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 11. P. 3814.
16. *Perrin D.D., Lars Gunnar Sillen.* Stability constants of metal-ion complexes. В. Organic ligands / Compil. E. Hogfeldt. N.Y.: Pergamon Press, 1979.
17. *Sigel H.* Metal ions in biological systems. N.Y.: Marcell Dekker Inc., 1979. V. 9. 280 p.
18. *Павлов В.Н., Бондарь В.В.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 6. С. 987.
19. *Dandoy J., Gierst L.* // J. Electroanal. Chem. 1961. V. 2. P. 116.

20. Бек Р.Ю., Шураева Л.И., Скворцова Л.И. и др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 4. С. 533.
21. Ergeneman O., Sivaraman K.M., Pané S., Pellicer E. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. № 3. P. 1399.
22. Скибина Л.М., Кузнецов В.В. Соколенко А.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 78.
23. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
24. Скибина Л.М., Кудряшова Э.А., Мауэр Д.К. // Химия. Достижения и перспективы. Сборник научных статей. ЮФО. 2017. С. 293.
25. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Изд-во ЛГУ, 1969. 192 с.
26. Кузнецов В.В., Скибина Л.М. Природа растворителя и строение лиганда при электроосаждении металлов. Изд-во Южного федерального университета, 2009. 367 с.
27. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 4. С. 20.
28. Kataraj A.B., Shrestha H., Speck E., Sundaram M. // Science Direct Procedia Manufacturing. 2017. V. 10. P. 478.
29. Chan K.C., Chan W.K., Qu N.S. // J. Materials Processing Technology. 1999. V. 89–90. P. 447.
30. Jansson A., Thornell G., Johansson S. // J. Electrochemical Society. 2000. V. 147. P. 1810.