

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛЕЙ И ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Перспективность использования неводных электролитов для электрохимического осаждения покрытий из металлов и сплавов обусловлена их большей устойчивостью, в сравнении с водными, из-за невозможности протекания в них процессов гидролиза (например, в случае ионов Sn(II) , Sn(IV) , Bi(III) , Cr(III) , гидратной изомерии (характерно ионам Cr(III)). В таких растворах возможно образование разных по составам и устойчивости комплексных ионов металлов с компонентами растворителя, что может обеспечить направленный подход к управлению процессом сплавообразования, основанном на выборе компонентов растворителя. Из-за присутствия в неводных электролитах воды в количестве, как правило, не более 2–5 масс.%, электролиз воды в них или не будет происходить вовсе или будет подавлен, что важно для получения малопористых плотноупакованных покрытий с более высокой коррозионной устойчивостью, в сравнении с осаждаемыми из водных растворов.

Для электрохимического осаждения покрытий из металлов и сплавов применимы три типа неводных растворителей: молекулярные жидкости – одно-, двух-, трехатомные спирты, кетоны и др.; ионные жидкости – расплавы солей [1]; глубокие эвтектические растворители (ГЭР), как правило двухкомпонентные, состоящие из акцептора электронной пары – четвертичной соли аммония (например, холин хлорида (ChCl)) и ее донора (одно-, двух-, трехатомные спирты, органические кислоты, мочевины и др.) [2, 3].

Растворители, для электрохимического осаждения покрытий, должны соответствовать ряду требований: быть негорючими, нетоксичными, обеспечивать высокую растворимость солей металлов, иметь малую вязкость и высокую электропроводность для снижения омических потерь, характеризоваться хорошей рассеивающей способностью электролита и высокими показателями массообмена, широким окном потенциалов, в котором не происходят окислительно-восстановительные процессы с участием компонентов растворителя.

Автором доклада, выявлена возможность электрохимического осаждения качественных покрытий из никеля, олова и висмута со скоростями роста 12,0 мкм/ч, 17,8 мкм/ч, 11,7 мкм/ч и выходами металлов по току – 100 %, 92,0%, 77,0 %, соответственно, при использовании этилен- (EG) и пропиленгликолевых (PG) растворов с источниками металлов – хлоридом никеля(II), хлоридом олова(IV), цитратом (или тартратом) висмута(III), без дополнительных лигандов и поверхностно-активных веществ. Меньшие скорости осаждения покрытий в гликолевых электролитах, чем в водных (~1,2–1,5 раз), объясняются большей их вязкостью, и, следовательно, большими диффузионными затруднениями, чем это характерно водным растворам.

Выявлено, что EG электролиты неприменимы для осаждения покрытий из хрома с использованием солей Cr(III). Проблемы получения хромовых покрытий из водно-гликолевых растворов объясняются тем, что Cr(III) в них связан в ионы $\text{CrEG}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$, $\text{CrEG}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ а, согласно теории Пирсона такие ионы сформированы жесткими кислотой (Cr(III)) и основаниями (H_2O , ROH), что обеспечивает их высокую устойчивость и затормаживает первую стадию восстановления Cr(III) до Cr(II).

Установлена возможность получения в EG и PG растворах покрытий из сплавов олова с золотом и медью различных составов. Возможно получение сплавов SnAu с долей олова 18,0–55,0 масс.%, сплавов SnCu, содержащих олово в количестве 49–95 масс.%, с разными фазовыми составами, включая эвтектический, в случае сплава AuSn (фазы – ϵ -AuSn, ξ' -Au₅Sn). Состав гликолевых растворов для получения указанных сплавов включает $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuEDTA^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ [4]. Выявлено, что в гликолевых (G) растворах Sn(IV) образует анионы составов $\text{SnCl}_2\text{G}^{2+}$ и $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ [4]. Применение в качестве растворителя PG с большими вязкостью (в 2,9 раза) и диэлектрической проницаемостью, чем для EG, позволяет получать сплавы с максимальным содержанием олова, так как процессы восстановления ионов Cu(II) и Au(III) в PG подавлены из-за замедленной, в сравнении с EG, доставкой к катоду комплексов CuEDTA^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, из-за большей энергии ион-дипольных взаимодействий в PG.

Выявлена возможность получения сплава олово–серебро с близким к эвтектике составом, включающим 5,0–7,0 масс.% серебра из электролита с трехкомпонентным ГЭР – Etreline (C(ChCl) : C(EG) : C(U) = 1 : 1 : 1) и источниками металлов – хлоридами Sn(II) и Ag(I) [5]. Регулирование состава сплава достигается путем сближения

электродных потенциалов ионов Ag(I) и Sn(II) в Etreline растворе за счет образования хлоридных комплексных ионов AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и значительно менее устойчивых ионов SnCl_3^- , Sn_2Cl_5^- . Раствор Ethaline ($\text{C(ChCl)} : \text{C(EG)} = 1 : 2$) не позволяет получать эвтектический сплав из олова с серебром из-за участия Sn(II) в образовании хлоридно-гликолевых комплексных ионов SnCl_2EG_2 и $\text{SnCl}_2\text{EG(H}_2\text{O)}_2$, участвующих в образовании множественных водородных связей с компонентами растворителя, что лимитирует их диффузию, в отличие от хлоридных комплексных ионов серебра(I), образующихся во всех растворах ГЭР.

При применении для электрохимического осаждения покрытий из сплавов никеля с хромом ГЭР Reline $\text{C(ChCl)} : \text{C(U)} = 1 : 2$) и Etreline, в составе которых присутствует (U), показана возможность получения сплавов с содержанием хрома 46,0 и 21,8 масс.%, соответственно, при введении в электролиты только гексахлоридов Ni(II) и Cr(III) и эксплуатируемых при 70 °C [6, 7]. В Ethaline растворе такого же состава и при тех же условиях эксплуатации формируются покрытия, содержащие хром в количестве не более 1,5 масс. %. Причина выявленных закономерностей связана с составами комплексных ионов Ni(II) и Cr(III) в разных ГЭР. В Ethaline растворах Ni(II) и Cr(III) связаны в октаэдрические аквагликолевые ионы $\text{Ni(EG)}_x(\text{H}_2\text{O})_y^{2+}$ и $\text{Cr(EG)}_x(\text{H}_2\text{O})_y^{3+}$, где $x = 1-3$, $y = 2-4$. При 70 °C в Ethaline растворах, ионы Ni(II) претерпевают термохромный переход в результате которого образуются тетраэдрические ионы NiCl_4^{2-} с невысокой устойчивостью. При одновременном присутствии ионов NiCl_4^{2-} с ионами $\text{Cr(EG)}_x(\text{H}_2\text{O})_y^{3+}$, в покрытия электрохимически осаждается только никель, а не хром. В случае Reline и Etreline растворов, при 20 °C Ni(II) и Cr(III) образуют ряд ионов: $\text{NiCl}_z(\text{H}_2\text{O})_k^{2-z}$, где $z = 2-4$, $k = 2, 3$; $\text{CrCl}_m(\text{H}_2\text{O})_n^{3-m}$, где $m = 0-4$, $n = 2-6$. При 70 °C в составе внутренней сферы комплексных ионов Ni(II) уменьшается количество молекул воды, но октаэдрическое окружение остается неизменным, в то время как в состав ионов Cr(III) включается U, что уменьшает их устойчивость и интенсифицирует восстановление Cr(III) .

Таким образом, в электролитах с растворителями – гликолями или ГЭР варьирование состава растворителя позволяет обеспечивать направленное комплексообразование и контроль неспецифической сольватации (электростатические взаимодействия между присутствующими в растворе ионами металлов и компонентами растворителя) и, тем самым, регулировать состав осаждаемых сплавов.

Важной характеристикой всех рассмотренных в работе гликолевых и ГЭР растворов является их устойчивость, как при

эксплуатации, так и при хранении в течение года и более.

Коррозионная устойчивость покрытий получаемых в гликолевых растворах или ГЭР выше, чем в водных [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Endres, F. Electrodeposition from ionic liquids / F. Endres, A. Abbott, D. R. MacFarlane. – 2nd ed. – Wiley-VCH, 2017. – 486 p.
2. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials / L. I. N. Tome, V. Baião, W. da Silva [et al.] // *Applied Materials Today*. – 2018. – Vol. 10. – P. 30–50.
3. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents / C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – P. 8685–8720.
4. Vrublevskaya, O. N. A review of developments in Au-Sn eutectic alloy electrodeposition / O. N. Vrublevskaya // *Innovations in Corrosion and Materials Science*. – 2018. – № 8. – P. 3–23.
5. Shikun, M. A. Electrodeposition of a near-eutectic Sn-Ag alloy from a mixed choline chloride, ethylene glycol and urea electrolyte / M. A. Shikun, O. N. Vrublevskaya, D. V. Sviridov // *ChemistrySelect*. – 2023. – Vol. 8, № 15. – P. e202203249.
6. Рабенюк, А. М. Электрохимический синтез сплава NiCr из электролита с неводным растворителем, включающим холин хлорид и мочевины / А. М. Рабенюк, О. Н. Врублевская // *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2024 : сб. науч. статей Междунар. научн.-практ. конф., посвящ. 60-летию ЮЗГУ, Курск, 8 октября 2024 г. – Курск : ЮЗГУ, 2024. – С. 73–76.*
7. Vrublevskaya, O.N. The role of urea in the composition of deep eutectic solvent in electrochemical formation of nickel-chromium alloy coatings / O. N. Vrublevskaya, T. N. Vorobyova, M. A. Golmont, A M Rabenok // *ChemistrySelect*. – 2025 (in print)
8. Шикун, М. А. Сравнительный анализ устойчивости к коррозии покрытий из олова и сплава олово-серебро, осажденных из водного и неводного электролитов / М. А. Шикун, О. Н. Врублевская // *Свиридовские чтения : сб. научн. ст. БГУ, НИИ ФХП – Минск, 2023. – Вып. 19. – С. 56–66.*