

## Взаимосвязь параметров электроосаждения и морфологии поверхности никелевых покрытий в присутствии ингибитора роста

© 2022

*Матвеева Надежда Сергеевна*\*<sup>1</sup>, аспирант кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»*Грызунова Наталья Николаевна*<sup>2</sup>, доктор физико-математических наук, доцент,

профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

\*E-mail: nad.matveeva96@mail.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3915-3915><sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2802-9537>

Поступила в редакцию 16.07.2021

Принята к публикации 02.03.2022

**Аннотация:** Никель и никелевые покрытия, с одной стороны, хорошо изучены с точки зрения широты практического применения, с другой – применение разных подходов к их получению и структурированию дает новые возможности изменения их свойств. В настоящее время ведутся исследовательские работы, связанные с изменением физико-химических свойств никеля путем наноструктурирования. Способы и методы получения наноструктурированных материалов весьма разнообразны, однако многие из них считаются энергоемкими и экономически невыгодными. В работе проблема получения никелевых покрытий и изменения их свойств решена путем электроосаждения из водных растворов электролитов. Исследовано влияние добавок в никелевый электролит на габитус формирующихся в покрытии кристаллов и, как следствие, морфологию никелевого покрытия. В качестве добавок использовались хлориды натрия, калия и кальция в одинаковой мольной концентрации. При электроосаждении образцов покрытий менялась природа подложки и режимы электролиза. Осаждение велось в стационарном режиме электроосаждения в одну или две стадии электролиза. Полученные образцы исследовались методами электронной сканирующей микроскопии с применением рентгеноструктурного анализа. Установлено, что используемые в работе хлориды позволяют существенно изменить морфологию поверхности покрытия. В зависимости от концентрации хлоридов и режимов осаждения морфология поверхности никелевых покрытий изменяется от объемных конусообразных структур до пластинчатого габитуса. Хлориды также позволяют сформировать кристаллы с пентагональной симметрией. Добавление хлоридов влияет на рост кристаллов в определенных кристаллографических направлениях (111), что может быть связано с их ингибирующим действием. Полученные никелевые покрытия имеют регулярный микрорельеф.

**Ключевые слова:** электроосаждение; никелевые покрытия; ингибирующее действие; микрорельеф; конусообразный кристалл.

**Благодарности:** Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

**Для цитирования:** Матвеева Н.С., Грызунова Н.Н. Взаимосвязь параметров электроосаждения и морфологии поверхности никелевых покрытий в присутствии ингибитора роста // Frontier Materials and Technologies. 2022. № 1. С. 40–48. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-1-40-48.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноструктурированные материалы являются объектом изучения многих исследователей. Это связано с тем, что данные материалы обладают особыми физическими и химическими свойствами. Они находят свое применение в таких областях науки, как физика, химия, медицина, а также широко применяются в промышленности и экологии.

Способы получения наноструктурированных материалов весьма разнообразны. Их можно получить с помощью осаждения из паровой фазы, лазерной обработки, сухим или влажным травлением, с применением шаблонов [1; 2]. Однако эти методы требуют значительных экономических и временных затрат, а некоторые из них наносят большой вред окружающей природе.

Одним из наиболее популярных методов получения наноструктурированных материалов является электроосаждение. В последние десятилетия данный метод стал востребован у ученых. Метод электроосаждения

довольно прост в использовании, затраты для проведения исследования минимальны. Стоит отметить, что электроосаждение позволяет получать покрытия и пленки не только на металлических поверхностях, но и на полимерах и материалах с высокой пористостью [3; 4]. Для проведения электроосаждения используются различные электролиты, состоящие из солей, кислот, а также сплавов, модифицированных углеродными нанотрубками [5; 6]. Электроосаждение может проводиться при одностадийном и двухстадийном режимах, в результате которых формируются совершенно различные по своей морфологии и свойствам покрытия.

Одним из востребованных наноматериалов считается никель. Он, как известно, является ферромагнитным материалом, поэтому применяется в магнитных датчиках, сенсорах, устройствах памяти, аккумуляторах. Актуальным направлением для изучения считаются также комплексы различных веществ с никелем, например никель-аммиачный комплекс, применяемый для очистки сточных вод [7]. Часто проводится электроосаждение

не только чистых металлов, но и сплавов. В частности, сплав Ni–Zn используется для защиты от коррозии и в электрокатализе [8]. Добавление  $Zn^{2+}$  в ванну для осаждения приводит к сильному снижению плотности катодного тока, что указывает на заметное ингибирование восстановления Ni. В работе [9] исследовано влияние двухстадийного режима электроосаждения и многослойности сплава Ni–Zn на формирование рельефа и физико-механические свойства покрытия. Показано, что коррозионная стойкость покрытия повышается при увеличении разности плотностей тока осаждения, а наслоение приводит к более тонкой морфологии поверхности и снижает шероховатость. Увеличение количества слоев может повысить микротвердость покрытия более чем на 50 %. В работе [10] исследовались покрытия из сплава Ni–Zn, осажденного из оксалатно-аммонийных электролитов. Выявлено, что содержание Ni в покрытии, которое бы способствовало достижению высокой коррозионной стойкости, должно быть не менее 10 ат. %. Для реакции выделения водорода преимущественно используют сплав Ni–Co. В исследовании [11] наноструктурированные никель-кобальтовые сплавы с содержанием Co в пределах от 0 до 75 % были изготовлены путем гальваностатического электрохимического осаждения. Отмечается, что с увеличением содержания Co изменялась морфология сплава от наноконусов до пластинчатой структуры. Ni–60 % Co сплав проявляет электрокаталитическую активность с небольшим перенапряжением водорода, равным 180 мВ, и хорошую электрохимическую стабильность при 10-часовом гальваностатическом испытании.

Формы образующихся никелевых структур достаточно разнообразны. В [12] они представляют собой икосаэдрические и декаэдрические частицы с высокими ферромагнитными свойствами и коэрцитивной силой. В [13; 14] можно увидеть их формирование в виде микросфер и цветковидных кластеров, состоящих из наночешуек. Последние привлекают все большее внимание исследователей магнетизма. Наночастицы никеля, имеющие форму конуса и пентагональную симметрию, применяются в каталитических реакциях и в микроскопии в качестве зондов [15]. В работе [16] одноступенчатым электроосаждением без матрицы был получен массив из наноконусов никеля. Он показал хорошие свойства полевой эмиссии с низким полем включения

5–6,7 В/мкм. Авторы доказали, что от формы и плотности наноконусов зависят свойства полевой эмиссии.

Конусообразная структура формируется благодаря нескольким факторам. В первую очередь это состав электролита. В раствор никелирования, как правило, добавляют ингибиторы, которые препятствуют росту кристалла никеля в определенных кристаллографических направлениях [17; 18]. В работе [19] исследовано влияние добавки NaCl в растворе никелирования на формирование наноструктур никеля. В результате проведенных экспериментов была сформирована анизотропная, столбчатая структура кристаллов никеля, направление роста которых преобладало в плоскостях (111). С увеличением концентрации NaCl до 2 моль и более была отмечена супергидрофобная поверхность. В электролит также добавляют укупорочные реагенты, в результате которых повышается анизотропный рост никелевых структур [20].

Одним из немаловажных факторов формирования конусообразных структур является режим электроосаждения. Правильно подобранная температура электролита, плотность тока и время осаждения задают скорость роста частиц и плотность заполнения ими подложки.

Цель работы – проведение комплексной оценки влияния нескольких факторов на морфологию никелевого покрытия, в частности выявление взаимосвязи параметров электроосаждения и морфологии поверхности никелевых покрытий в присутствии ингибирующих добавок.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Никелевые покрытия были получены методом электроосаждения. При электроосаждении применялся никелевый электролит на водной основе, состав которого представлен в таблице 1. Для получения покрытий с разной морфологией поверхности в исходный электролит (в работе он обозначен как № 1) вводились разные добавки, взятые в одинаковом мольном количестве (таблица 1). Концентрация добавок отрабатывалась экспериментальным путем. Электроосаждение проводилось на подложки – микросетки из нержавеющей стали и на подложки – пластины из металлургической меди. Подложки были предварительно подготовлены

Таблица 1. Состав электролита и концентрация добавок  
Table 1. The electrolyte composition and the additives concentration

| № электролита | Компоненты электролита  | Количество, г/л |
|---------------|---|-----------------|
| 1             | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                    | 561             |
| 2             | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>NaCl                            | 561<br>117      |
| 3             | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>KCl                             | 561<br>149      |
| 4             | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>Ca <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 561<br>222      |

для электроосаждения: очищены, промыты дистиллированной водой и высушены. В качестве анода использовалась пластина 99,99 % никеля. Электроосаждение осуществлялось при одинаковой температуре (60 °С) как в одностадийном, так и в двухстадийном режимах. Плотность тока устанавливалась  $j_1=5$  мА/см<sup>2</sup>,  $j_2=40$  мА/см<sup>2</sup>,  $j_3=15$  мА/см<sup>2</sup> при общем времени проведения электроосаждения 10 мин.

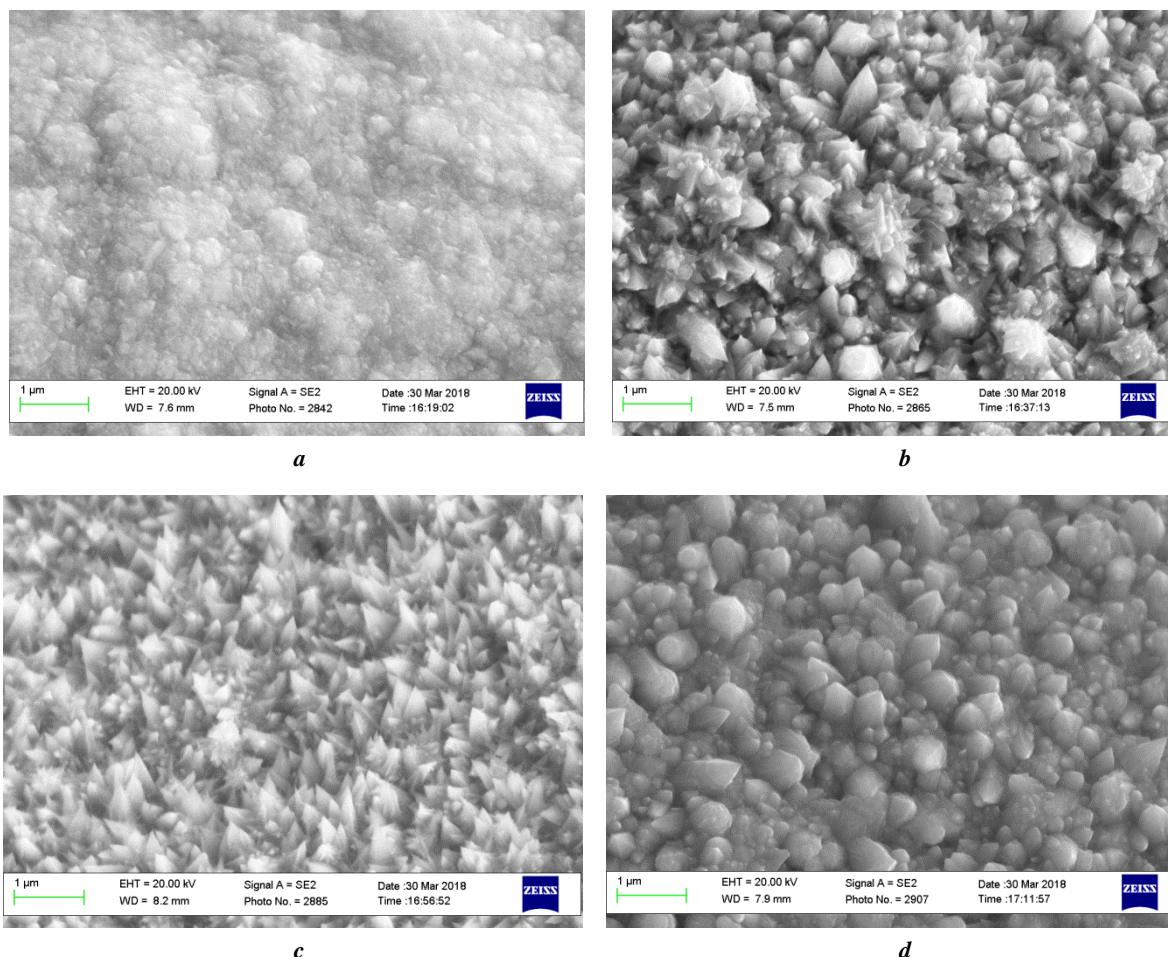
Исследование проходило в два этапа, отличающихся режимами электроосаждения. На первом этапе электроосаждение проводилось при двухстадийном режиме сначала на микросетки, затем на подложки из электролитов с разными добавками. На втором этапе электроосаждение проводилось при одностадийном режиме электроосаждения также на микросетки и подложки из электролитов с разными добавками.

Установка для электроосаждения состояла из электролитической ячейки, подключенной к потенциостату-гальваностату Elins P-50 и установленной в термостат ВТ-8 для поддержания заданной температуры электролита.

Для оценки морфологии поверхности полученных никелевых покрытий использовались сканирующие электронные микроскопы JEOL JCM-6000 и Carl Zeiss Sigma. Для выявления микрорельефа поверхности никелевого покрытия применялся метод сканирующей зондовой микроскопии (микроскоп Solver P47-PRO). Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000.

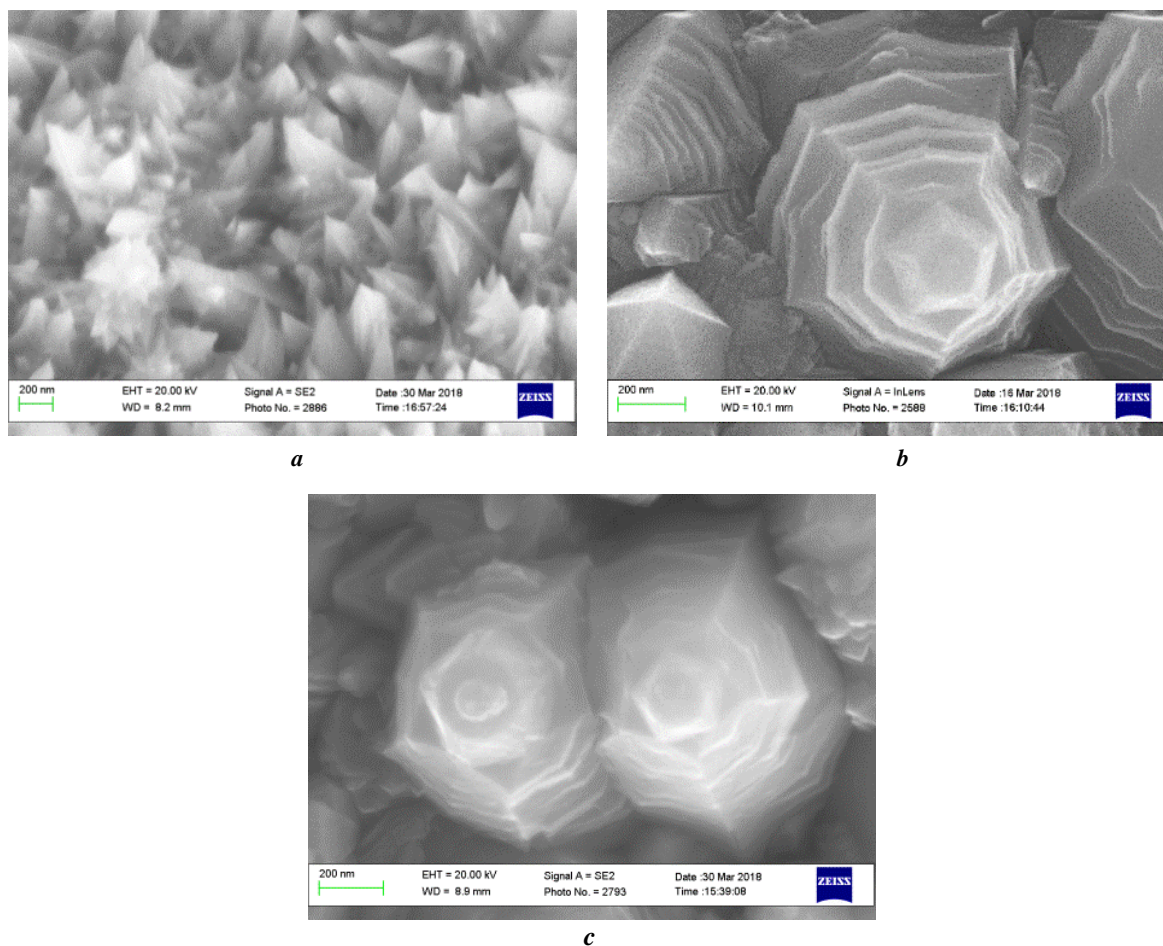
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1–4 представлены результаты микроскопических исследований полученных образцов. На рис. 1–2 изображена морфология поверхности образцов, осажденных при двухстадийном режиме на микросетку, на рис. 3–4 – образцов, полученных на медной подложке. СЭМ-изображения показали, что никелевое покрытие из чистого электролита (электролита № 1 согласно таблице 1) имеет крупнокристаллическую морфологию без ярко выраженного рельефа поверхности (рис. 1 а),

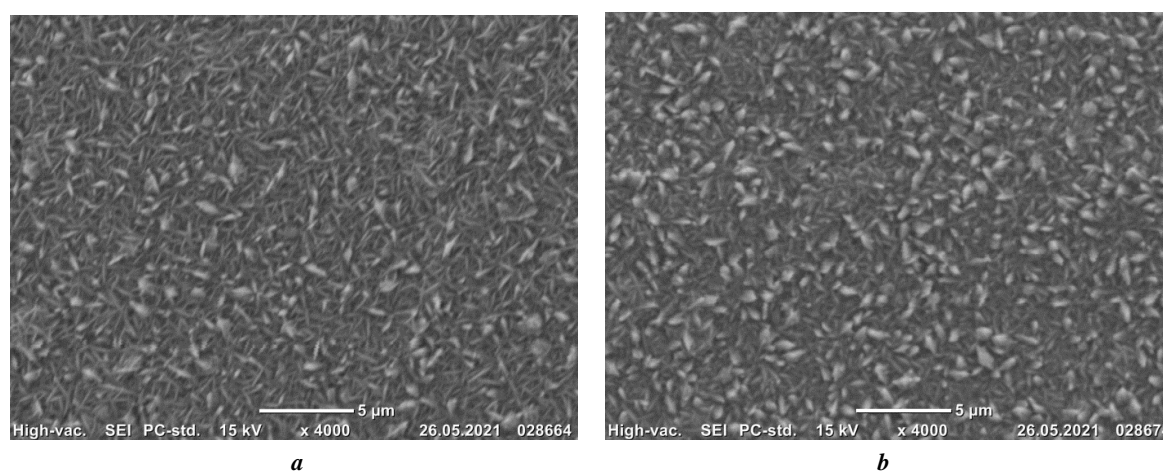


**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки никелевого покрытия, осажденного при двухстадийном режиме на микросетки из нержавеющей стали: **a** – электролит № 1; **b** – электролит № 2; **c** – электролит № 3; **d** – электролит № 4. Увеличение снимков при 1 мкм

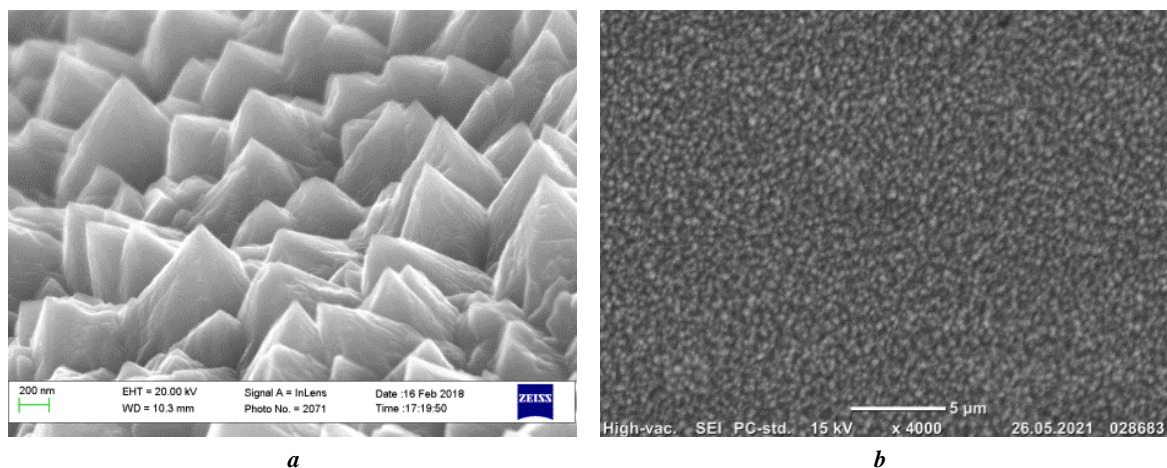
**Fig. 1.** Electron micrographs of a nickel coating deposited to the stainless steel micromeshes during the two-stage mode: **a** – electrolyte No. 1; **b** – electrolyte No. 2; **c** – electrolyte No. 3; **d** – electrolyte No. 4. Images magnifying at 1 μm



**Рис. 2.** СЭМ-изображения микрокристаллов в никелевом покрытии, осажденном при двухстадийном режиме на микросетку из электролита: **a** – № 3; **b, c** – № 4 с пентагональной симметрией. Увеличение снимков при 200 нм  
**Fig. 2.** SEM-images of microcrystals in a nickel coating deposited to the electrolyte micronet during the two-stage mode: **a** – No. 3; **b, c** – No. 4 with the pentagonal symmetry. Images magnifying at 200 nm



**Рис. 3.** Микрофотографии никелевых поверхностей, осажденных при двухстадийном режиме на медные подложки из электролита: **a** – № 3; **b** – № 4. Увеличение снимков при 5 мкм  
**Fig. 3.** Microphotographs of nickel surfaces deposited to copper substrates from electrolyte during the two-stage mode: **a** – No. 3; **b** – No. 4. Images magnifying at 5 μm



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности никеля, осажденного из электролита № 4 при одностадийном режиме: **a** – на микросетку; **b** – на медную подложку. Увеличение снимков при 200 нм (**a**) и 5 мкм (**b**)  
**Fig. 4.** SEM-images of a surface of nickel deposited from electrolyte No.4 during the one-stage mode: **a** – to a micronet; **b** – to a copper substrate. Images magnifying at 200 nm (**a**) and 5 μm (**b**)

при введении в электролит исследуемых добавок рельеф поверхности кардинально меняется (рис. 1 б–д). Более однородное покрытие получается с введением в электролит добавок в виде хлорида калия и кальция.

Более детальные микроскопические исследования показали, что хлорид калия позволяет получать покрытие, практически на 100 % состоящее из конусообразных кристаллов, и из них порядка 40 % кристаллов имеют наноразмеры в поперечном направлении (рис. 2 а).

Совсем другая морфология поверхности получается при введении в исходный электролит хлорида кальция (рис. 2 б, 2 с). В этом случае формируются никелевые покрытия, состоящие из одинаково ориентированных кристаллов конусообразной формы (рис. 1 д), но уже с ярко выраженным слоистым ростом и пентагональной симметрией (рис. 2 б, 2 с).

При электроосаждении на медные подложки существенной разницы в морфологии поверхности между образцами, полученными с применением хлорида натрия и хлорида кальция, не наблюдалось. Все покрытия состояли из кристаллов не объемных конусов, как на микросетках, а пластинчатого конусообразного габитуса. Однако между образцами хлорида калия (рис. 3 а) и хлорида кальция (рис. 3 б) можно наблюдать различия, связанные с размерами кристаллов в покрытии. Используя возможности микроскопии для оценки размеров кристаллов в покрытии, оценивали средние размеры кристаллов. Определено, что средняя толщина конусов у образца с добавлением хлорида калия на 30 % меньше средней толщины конусов у образцов с добавлением хлорида кальция, а средние размеры конусообразных пластин, наоборот, на 10 % больше у кристаллов, сформировавшихся при добавлении хлорида калия.

Одностадийный режим электроосаждения на микросетки позволил получить из всех электролитов покрытия из конусообразных объемных кристаллов. Различия этих кристаллов в основном в средних размерах. Примечательно, что ни при одной из рассматриваемых добавок в структуре покрытия не формируются кристаллы с пентагональной симметрией (рис. 4 а).

При электроосаждении на пластину из металлургической меди при тех же технологических режимах формируются покрытия, состоящие из конусов с более регулярным микрорельефом поверхности (рис. 4 б).

Анализ дифрактограмм, полученных от никелевых покрытий (рис. 5), показал, что интенсивность линий (200) уменьшается. Если брать интенсивность линии (111) за 100 % (рис. 5 б), то в случае добавления хлорида натрия интенсивность линий (200) самая низкая. Это может свидетельствовать о том, что добавление хлоридов способствует преимущественному росту одних граней кристаллов и ингибированию роста остальных граней кристаллов в покрытии.

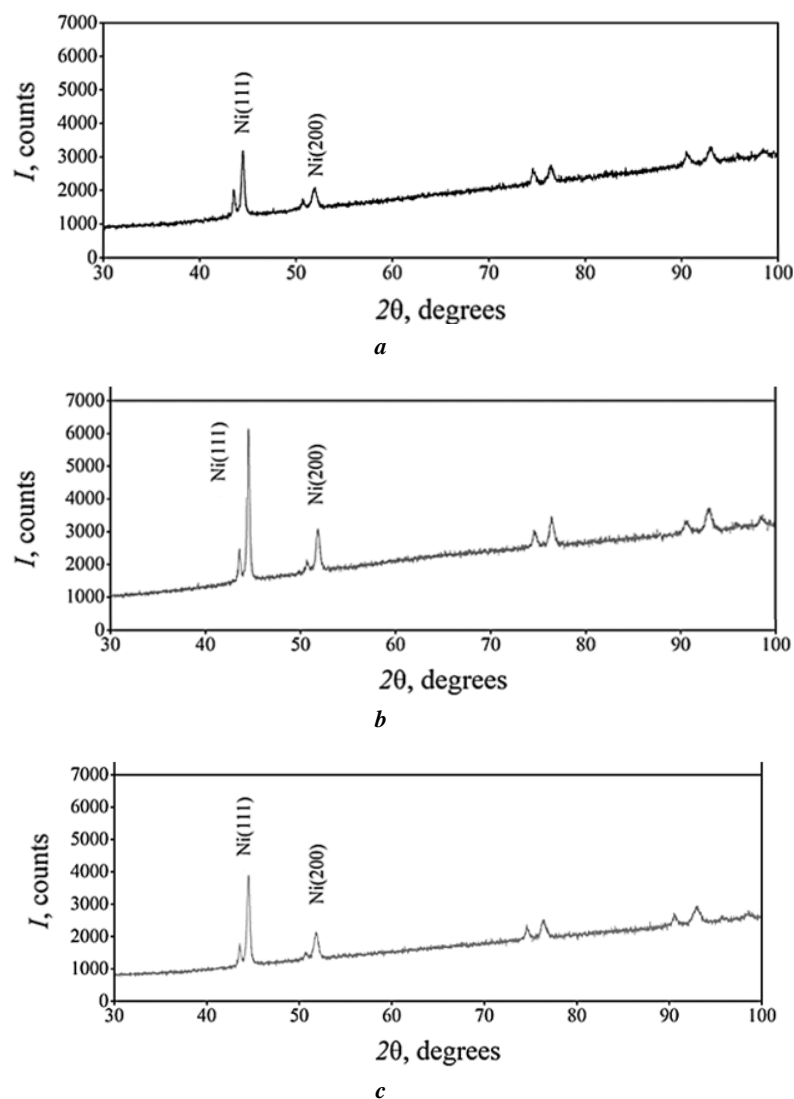
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе результатов исследований обнаружено, что при выбранном двухстадийном режиме электроосаждения в присутствии хлорида кальция в концентрации, указанной в таблице 1, на микросетках из нержавеющей стали формируются покрытия, примерно на 75 % состоящие из конусообразных кристаллов с пентагональной симметрией.

Другие добавки в электролит при данных условиях и режимах электроосаждения не позволяют выращивать кристаллы с пентагональной симметрией, однако дают возможность получать покрытия с развитой поверхностью, которая получается либо за счет образования и роста конусообразных кристаллов, либо за счет формирования кристаллов пластинчатого габитуса.

При одностадийном режиме электроосаждения с добавлением хлорида кальция можно получать покрытия с регулярным микрорельефом поверхности (рис. 4 с).

Рентгеноструктурный анализ (рис. 5) позволил выдвинуть предположение о том, что все вводимые в электролит добавки обладают ингибирующим действием в процессе формирования и роста кристаллов, образующих покрытие.



**Рис. 5.** Рентгеноструктурный анализ никелевых покрытий, полученных из электролитов с разными добавками: **a** – электролит № 1; **b** – электролит № 3; **c** – электролит № 2  
**Fig. 5.** X-ray diffraction analysis of nickel coatings produced from electrolytes with different additives: **a** – electrolyte No. 1; **b** – electrolyte No. 3; **c** – electrolyte No. 2

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Добавки в никелевый электролит в виде порошков NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> позволяют формировать никелевые покрытия, состоящие из конусов, средние размеры которых (в зависимости от добавки) меняются от нано- до микрометров. Хлорид кальция в выбранной концентрации при определенных условиях способствует формированию покрытий, состоящих преимущественно из пентагональных пирамид.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что во всех случаях наблюдается преимущественное развитие граней (111) и торможение развития граней (200), что свидетельствует об ингибирующем действии добавляемых хлоридов.

Метод электроосаждения позволяет создавать никелевые покрытия с регулярным микрорельефом без использования специальных графаретов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hang T., Li M., Fei Q., Mao D. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. № 3. Article number 035201. DOI: [10.1088/0957-4484/19/03/035201](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/03/035201).
2. Leea J.M., Junga K.K., Lee S.H., Ko J.S. One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as capping reagent // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 369. P. 163–169. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.02.006](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.006).
3. Rahimi E., Davoodi A., Kiani Rashid A.R. Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AF // *Materials Letters*. 2018. Vol. 210. P. 341–344. DOI: [10.1016/J.MATLET.2017.09.057](https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2017.09.057).
4. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Sabour Rouhaghdam A. Three-dimensional porous Ni-CNT composite nanocones as high performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Journal of Electroanalytical*

- Chemistry. 2018. Vol. 829. P. 194–207. DOI: [10.1016/j.jelechem.2018.10.012](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.012).
5. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Электроосаждение композиционных покрытия цинк-никель-углеродные нанотрубки в импульсном режиме // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 3. С. 344–347.
  6. Тихонов Р.Д., Черемисинов А.А., Тихонов М.Р. Концентрационная зависимость электроосаждения сплава CoNiFe // Евразийское Научное Объединение. 2021. № 12-2. С. 194–202. DOI: [10.5281/zenodo.5834128](https://doi.org/10.5281/zenodo.5834128).
  7. Guana W., Tian S., Cao D., Chen Y., Zhao X. Electrooxidation of nickel-ammonia complexes and simultaneous electrodeposition recovery of nickel from practical nickel-electroplating rinse wastewater // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 246. P. 1230–1236. DOI: [10.1016/j.electacta.2017.06.121](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.121).
  8. Roventi G., Cecchini R., Fabrizi A., Bellezze T. Electrodeposition of nickel–zinc alloy coatings with high nickel content // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 276. № 3-1. P. 1–7. DOI: [10.11648/j.am.s.2015040301.13](https://doi.org/10.11648/j.am.s.2015040301.13).
  9. Bahadormanesh B., Ghorbani M., Kordkolaei N.L. Electrodeposition of nanocrystalline Zn/Ni multilayer coatings from single bath: Influences of deposition current densities and number of layers on characteristics of deposits // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 404. P. 101–109. DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.01.251](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.251).
  10. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение сплавов цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 4. С. 408–415. DOI: [10.7868/S0424857018040035](https://doi.org/10.7868/S0424857018040035).
  11. Li Y., Zhang X., Hu A., Li M. Morphological variation of electrodeposited nanostructured Ni-Co alloy electrodes and their property for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 49. P. 22012–22020. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.10.038](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.038).
  12. Donegan K.P., Godsell J.F., Tobin J.M., O’Byrne J.P., Otway D.J., Morris M.A., Roy S., Holmes J.D. Microwave-assisted synthesis of icosahedral nickel nanocrystals // *CrystEngComm*. 2011. Vol. 13. № 6. P. 2023–2028. DOI: [10.1039/C0CE00759E](https://doi.org/10.1039/C0CE00759E).
  13. Gillet M.F., Brieu M. Structure investigation of multiply-twinned Ni particles by electron investigation // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1989. Vol. 12. № 1-4. P. 107–111. DOI: [10.1007/978-3-642-74913-1\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-642-74913-1_24).
  14. Bai L., Fan J., Cao Y., Yuan F., Zuo A., Tang A. Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction // *Journal of Crystal Growth*. 2009. Vol. 311. № 8. P. 2474–2479. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2009.02.009](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.009).
  15. Downs G.L., Braun J.D. Pseudo-Fivefold Symmetry in Carbonyl Process Nickel // *Science*. 1966. № 154. P. 1443–1444. DOI: [10.1126/science.154.3755.1443](https://doi.org/10.1126/science.154.3755.1443).
  16. Hang T., Ling H., Hu A., Li M. Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition // *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. Vol. 157. № 12. P. 624–627. DOI: [10.1149/1.3499352](https://doi.org/10.1149/1.3499352).
  17. Li P., Liu H., Zhang Y.-F., Wei Y., Wang X.-K. Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 106. № 1. P. 63–69. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2007.05.017](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.017).
  18. Матвеева Н.С., Грызунова Н.Н., Ясников И.С. Особенности формирования пентагональных микрокристаллов никеля в сплошных электроосажденных покрытиях при избирательном ингибировании роста их отдельных граней // *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63. № 12. С. 2178–2184. DOI: [10.21883/FTT.2021.12.51681.168](https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51681.168).
  19. Lee J.M., Jung K.K., Ko J.S. Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. № 6. P. 3036–3044. DOI: [10.1007/s10853-015-9614-8](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9614-8).
  20. Sahoo G.P., Samanta S., Bhui D.K., Pyne S., Maity A., Misra A. Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO microstructures in HPMC polymer matrix and their catalytic activities // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 212. P. 665–670. DOI: [10.1016/j.molliq.2015.10.019](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.019).

## REFERENCES

1. Hang T., Li M., Fei Q., Mao D. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 3, article number 035201. DOI: [10.1088/0957-4484/19/03/035201](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/03/035201).
2. Leea J.M., Junga K.K., Lee S.H., Ko J.S. One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as capping reagent. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 369, pp. 163–169. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.02.006](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.006).
3. Rahimi E., Davoodi A., Kiani Rashid A.R. Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AF. *Materials Letters*, 2018, vol. 210, pp. 341–344. DOI: [10.1016/J.MATLET.2017.09.057](https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2017.09.057).
4. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Sabour Rouhaghdam A. Three-dimensional porous Ni-CNT composite nanocones as high performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, vol. 829, pp. 194–207. DOI: [10.1016/j.jelechem.2018.10.012](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.012).
5. Tseluikin V.N., Koreshkova A.A. Electrodeposition of Zinc–Nickel–Cnt composite coatings in the pulsed mode. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 3, pp. 384–387.
6. Tikhonov R.D., Cheremisinov A.A., Tikhonov M.R. Concentration dependence of electrodeposition of CoNiFe alloy. *Evraziyskoe Nauchnoe Obединenie*, 2021, no. 12-2, pp. 194–202. DOI: [10.5281/zenodo.5834128](https://doi.org/10.5281/zenodo.5834128).
7. Guana W., Tian S., Cao D., Chen Y., Zhao X. Electrooxidation of nickel-ammonia complexes and simultaneous electrodeposition recovery of nickel from practical nickel-electroplating rinse wastewater. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 246, pp. 1230–1236. DOI: [10.1016/j.electacta.2017.06.121](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.121).
8. Roventi G., Cecchini R., Fabrizi A., Bellezze T. Electrodeposition of nickel–zinc alloy coatings with high nickel content. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 276, no. 3-1, pp. 1–7. DOI: [10.11648/j.am.s.2015040301.13](https://doi.org/10.11648/j.am.s.2015040301.13).

9. Bahadormanesh B., Ghorbani M., Kordkolaei N.L. Electrodeposition of nanocrystalline Zn/Ni multilayer coatings from single bath: Influences of deposition current densities and number of layers on characteristics of deposits. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 404, pp. 101–109. DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.01.251](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.251).
10. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of Zinc–Nickel alloys from ammonium oxalate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 355–362. DOI: [10.7868/S0424857018040035](https://doi.org/10.7868/S0424857018040035).
11. Li Y., Zhang X., Hu A., Li M. Morphological variation of electrodeposited nanostructured Ni-Co alloy electrodes and their property for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, no. 49, pp. 22012–22020. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.10.038](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.038).
12. Donegan K.P., Godsell J.F., Tobin J.M., O’Byrne J.P., Otway D.J., Morris M.A., Roy S., Holmes J.D. Microwave-assisted synthesis of icosahedral nickel nanocrystals. *CrystEngComm*, 2011, vol. 13, no. 6, pp. 2023–2028. DOI: [10.1039/C0CE00759E](https://doi.org/10.1039/C0CE00759E).
13. Gillet M.F., Brieu M. Structure investigation of multiply-twinned Ni particles by electron investigation. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1989, vol. 12, no. 1-4, pp. 107–111. DOI: [10.1007/978-3-642-74913-1\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-642-74913-1_24).
14. Bai L., Fan J., Cao Y., Yuan F., Zuo A., Tang A. Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction. *Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, no. 8, pp. 2474–2479. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2009.02.009](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.009).
15. Downs G.L., Braun J.D. Pseudo-Fivefold Symmetry in Carbonyl Process Nickel. *Science*, 1966, no. 154, pp. 1443–1444. DOI: [10.1126/science.154.3755.1443](https://doi.org/10.1126/science.154.3755.1443).
16. Hang T., Ling H., Hu A., Li M. Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 12, pp. 624–627. DOI: [10.1149/1.3499352](https://doi.org/10.1149/1.3499352).
17. Li P., Liu H., Zhang Y.-F., Wei Y., Wang X.-K. Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 106, no. 1, pp. 63–69. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2007.05.017](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.017).
18. Matveeva N.S., Gryzunova N.N., Yasnikov I.S. Features of the formation of pentagonal nickel microcrystals in continuous electrodeposited coatings with selective inhibition of the growth of their individual facets. *Fizika tverdogo tela*, 2021, vol. 63, no. 12, pp. 2178–2184. DOI: [10.21883/FTT.2021.12.51681.168](https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51681.168).
19. Lee J.M., Jung K.K., Ko J.S. Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure. *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, no. 6, pp. 3036–3044. DOI: [10.1007/s10853-015-9614-8](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9614-8).
20. Sahoo G.P., Samanta S., Bhui D.K., Pyne S., Maity A., Misra A. Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO microstructures in HPMC polymer matrix and their catalytic activities. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 665–670. DOI: [10.1016/j.molliq.2015.10.019](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.019).

## The interrelation between the electrodeposition parameters and surface morphology of nickel coatings in the presence of a growth inhibitor

© 2022

*Nadezhda S. Matveeva*<sup>1</sup>, postgraduate student of Chair “Nanotechnologies, Materials Science, and Mechanics”

*Natalya N. Gryzunova*<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,

Professor of Chair “Nanotechnologies, Materials Science, and Mechanics”

*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

\*E-mail: [nad.matveeva96@mail.ru](mailto:nad.matveeva96@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3915-3915>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2802-9537>

Received 16.07.2021

Accepted 02.03.2022

**Abstract:** On the one hand, nickel and nickel coatings are well-studied objects in terms of their wide practical application; on the other hand, the application of various approaches to their production and structuring gives new possibilities for changing their properties. At present, the research activities related to the change in nickel physicochemical properties through nanostructuring are being carried out. Methods and techniques for producing nanostructured materials are very diverse. However, many of them are considered energy-intensive and economically unviable. The work solves the problem of obtaining nickel coatings and changing their properties through electrodeposition from aqueous solutions of electrolytes. The paper studies the effect of additives to a nickel electrolyte on the habit of crystals formed in the coating and, consequently, the nickel coating morphology. The authors used sodium, potassium, and calcium chlorides in the same molar concentration to be additives. During the electrodeposition of coating samples, the substrate nature and the electrolysis regimes changed. The deposition was carried out in the stationary mode of electrodeposition within one or two stages of electrolysis. The authors studied the obtained samples by scanning electron microscopy methods using X-ray diffraction analysis. The study identified that chlorides can significantly change the coating surface morphology. Depending on chloride concentration and deposition regimes, the surface morphology of nickel coatings changes from the three-dimensional cone-shaped structures to the lamellar habit. Chlorides allow forming crystals with pentagonal symmetry as well. The addition of chlorides affects the growth of crystals in certain crystallographic directions (111), which may be the result of their inhibitory effect. The obtained nickel coatings have a regular microrelief.



**Keywords:** electrodeposition; nickel coatings; inhibitory action; microrelief; cone-shaped crystal.

**Acknowledgments:** The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

**For citation:** Matveeva N.S., Gryzunova N.M. The interrelation between the electrodeposition parameters and surface morphology of nickel coatings in the presence of a growth inhibitor. *Frontier Materials and Technologies*, 2022, no. 1, pp. 40–48. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-1-40-48.