

## Особенности терморекционной способности электролитических никелевых покрытий с различной морфологией поверхности

© 2024

*Матвеева Надежда Сергеевна*, аспирант

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

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

\*E-mail: gryzunova@tlt.su.ru

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

Поступила в редакцию 21.06.2023

Принята к публикации 07.12.2023

**Аннотация:** Никелевые покрытия, состоящие из ориентированных структур, обладают уникальными каталитическими свойствами. Однако температурный интервал применения таких покрытий не определен, и требуется всестороннее изучение их термических свойств в агрессивных средах. В работе изучалось влияние особенностей габитуса кристаллов никеля на их реакционную способность с повышением температуры (терморекционную способность). Исследовались никелевые покрытия, полученные методом электроосаждения с добавлением в электролит ингибирующих добавок в виде хлоридов щелочных металлов. Для исследования реакционной способности покрытий в температурных полях применялся дифференциальный термический анализ. В качестве агрессивной среды использовался кислород. Фазовый состав образцов после нагрева определялся при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра. Введенные добавки в виде хлоридов щелочных металлов позволили сформировать покрытия, состоящие из кристаллов конусообразного габитуса. Обнаружено, что введение в электролит добавок в виде солей щелочных металлов позволяет изменить габитус кристаллов никеля и увеличить площадь поверхности покрытия примерно на 10–15 %. Показано, что электроосажденные никелевые покрытия, состоящие из кристаллов в виде микро- и наноконусов, обладают (по сравнению с контрольным покрытием) пониженной терморекционной способностью. Экспериментальные данные позволили сделать вывод, что уменьшение интенсивности окисления на исследуемых покрытиях может быть связано с наличием преимущественного развития определенных кристаллографических граней у кристаллов, что обуславливает изменение характера взаимодействия никеля с кислородом и, как следствие, изменение интенсивности окисления.

**Ключевые слова:** никелевые покрытия; электроосаждение никеля; конусообразные кристаллы; терморекционная способность.

**Благодарности:** Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Матвеева Н.С., Грызунова Н.Н. Особенности терморекционной способности электролитических никелевых покрытий с различной морфологией поверхности // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 2. С. 67–75. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-2-68-6.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий повышает требования к электроосажденным металлическим покрытиям. Традиционно никелирование применяется для защиты от коррозии, повышения износостойкости и прочности деталей, декоративной отделки поверхностей и др. Однако в последнее время ведется активная разработка технологии получения никелевых покрытий или пленок, состоящих из массивов ориентированных структур. Среди большого объема научной информации значительное количество публикаций посвящено именно способам формирования никелевых покрытий с развитой поверхностью, состоящих из массивов ориентированных структур [1–3]. В частности, в работе [1] методом магнетронного распыления никелевой мишени получали пленки из наноконусов никеля. В [2–4] для создания ориентированных структур на поверхностях различной природы использовался метод электроосаждения. В работах [2; 5; 6] никелевые покрытия, состоящие из столбчатых структур, получали путем модифи-

цирования электролита. Авторы [2] для получения массивов никелевых наноконусов предложили вводить в электролит модифицирующий агент в виде солянокислого этилендиамина. В работах [6–8] роль модифицирующих агентов играли хлориды кальция, натрия и калия. В [9] были изготовлены вертикально расположенные массивы никелевых микро- и наностержней путем гальваностатического электролиза на титановую подложку без каких-либо твердых шаблонов и поверхностно активных веществ.

Анализ публикаций позволил выделить работы, посвященные изучению свойств покрытий из массивов ориентированных структур. В [10; 11] исследовались коррозионные свойства высокогидрофобных иерархических никелевых покрытий. Исследования показали, что коррозионная стойкость покрытий повышается при использовании хлоридного электролита и наноструктурированного никеля в качестве матрицы. В работе [12] предложено использовать никель-кобальтовую развитую поверхность в качестве металлокаркаса для создания высокоэффективных суперконденсаторов. Исследования [2]

магнитных свойств массивов никелевых структур продемонстрировали существование сильной анизотропии. Предложено наносить кремниевый композит на никелевые подложки с развитой поверхностью для увеличения емкости литий-ионных батарей [2; 13].

Никелевые покрытия с развитой поверхностью, состоящие из ориентированных структур или конусообразных кристаллов, имеют высокий потенциал практического применения. В полупроводниковой технике их предполагается использовать для создания сенсорных устройств и магнитных устройств хранения информации [14]. Никелевые покрытия находят применение в качестве ультрагидрофобных слоев [10; 11], суперконденсаторов [12], катализаторов [15–17]. В [13] предложено использовать электроосажденные никелевые микро- и наноконусы для создания иерархически структурированного токосъемника для литиевых аккумуляторов.

В приведенных работах исследованы магнитные, гидрофобные, коррозионные, каталитические свойства никелевых покрытий с развитой поверхностью, однако отсутствуют публикации, связанные с исследованиями их термических свойств в агрессивных средах.

Под терморекционной способностью в данной работе будем понимать интенсивность окисления никеля в кислороде под воздействием повышенных температур. Известно [18], что реакционная способность может зависеть от кристаллической структуры, концентрации дефектов и морфологии поверхности металла.

Цель исследования – изучение влияния особенностей габитуса кристаллов никеля в электроосажденных покрытиях на их реакционную способность с повышением температуры.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Никелевые покрытия, состоящие из конусообразных кристаллов, были получены методом электроосаждения из никелевого электролита на основе  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «Ч» в концентрации 3 моль/л. Для получения покрытий с разной морфологией поверхности в исходный электролит вводились соли щелочных металлов (хлорид натрия и хлорид калия), взятые в одинаковом мольном количестве (3 моль/л электролита).

Электроосаждение проводилось на подложки – микросетки из нержавеющей стали. Подложки были предварительно подготовлены для электроосаждения: очищены, обезжирены, промыты и высушены. В качестве анода использовался никель марки НПАН (никель полуфабрикатный анодный непаассивирующийся). Электроосаждение осуществлялось при температуре  $t=60\text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $j=1,5\text{ A/дм}^2$ . Время электроосаждения  $\tau=600\text{ с}$ .

Для оценки морфологии поверхности полученных никелевых покрытий были использованы сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma и лазерный сканирующий микроскоп Olympus LEXT OLS4000. Для выявления влияния габитуса кристаллов и морфологии поверхности электроосажденных никелевых покрытий на их реакционную способность (поведение никеля в агрессивной среде с повышением температуры) был применен дифференциальный термический анализ (ДТА), который проводился на приборе DTG60/60H. В качестве агрессивной среды применялся кислород. Нагрев осуществлялся с комнатной температуры до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  со

скоростью  $10\text{ град/мин}$  при скорости подачи газа  $35\text{ мл/мин}$ . Для проведения дифференциального термического анализа никелевых покрытий разной морфологии вырезали диски диаметром, равным внутреннему диаметру керамических тиглей для непосредственного отжига в приборе. Масса образцов была одинаковой и составляла  $m=(7,0\pm 0,5)\text{ мг}$ . Для каждого вида покрытий проводилось не менее 10 calorиметрических исследований.

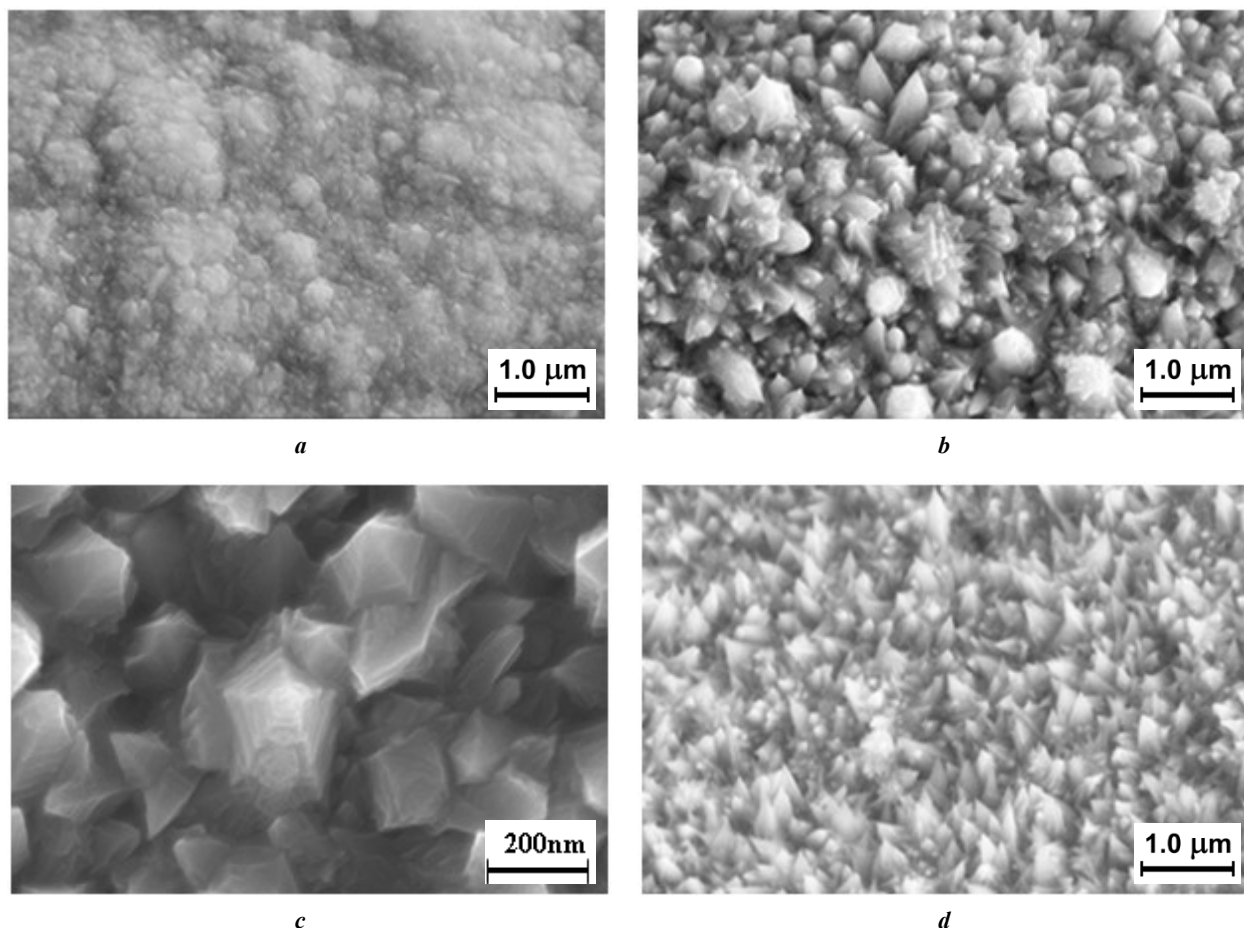
Фазовый и примерный количественный состав образцов определялся при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Идентификация фаз осуществлялась с применением базы данных стандартных образцов для порошковой дифракции JCPDS путем сравнения интенсивности пиков и межплоскостных расстояний. Интенсивность окисления оценивалась с использованием рентгеновского дифрактометра по изменению количественного состава фаз образцов после нагревания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлены микрофотографии исследуемых образцов. На рис. 1 а изображена морфология поверхности образца, полученного из чистого электролита без добавления хлоридов – контрольного образца. Изображения, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии, показали, что в этом случае никелевое покрытие имеет морфологию без ярко выраженного микрорельефа поверхности (рис. 1 а). При введении в электролит исследуемых добавок рельеф поверхности существенно меняется (рис. 1 б–д) за счет формирования покрытий, состоящих из кристаллов конусообразного габитуса. В покрытиях с хлоридом натрия (рис. 1 б) в значительном количестве встречаются кристаллы с пентагональной симметрией (рис. 1 с). При этом более однородная морфология поверхности наблюдается у покрытий, полученных с введением в электролит хлорида калия (рис. 1 д).

Детальные микроскопические исследования показали, что введение в исходный электролит хлорида калия позволяет получать покрытие, практически на 100 % состоящее из конусообразных кристаллов (рис. 1 д, 2 а). Из них порядка 40 % кристаллов у основания в поперечном направлении имеют наноразмеры (параметр «а» на рис. 2 б). Определение площади поверхности никелевых покрытий на лазерном сканирующем микроскопе показало, что введение в электролит добавок в виде солей щелочных металлов позволяет не только изменить габитус кристаллов никеля в покрытии, но и увеличить площадь его поверхности. Так, если за 100 % принять площадь поверхности контрольного образца (никелевого покрытия, полученного из чистого электролита (рис. 1 а)), то площадь поверхности покрытий, полученных из электролитов с добавками NaCl и KCl, увеличилась на 10 и 15 % соответственно.

С помощью сканирующей электронной микроскопии была произведена оценка среднего размера конусов никеля в исследуемых покрытиях. На рис. 2 с представлена диаграмма зависимости среднего размера конусообразных кристаллов в покрытии от вида добавки в электролите. На рис. 2 d оценено отношение высоты конуса к его основанию. Полученные результаты говорят о том, что добавка в электролит хлорида калия



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки никелевого покрытия на микросетке из нержавеющей стали: *a* – образец из чистого электролита; *b, c* – образцы с добавлением хлорида натрия; *d* – образец с добавлением хлорида калия  
**Fig. 1.** Electron micrographs of a nickel coating on a stainless steel microgrid: *a* – sample of pure electrolyte; *b, c* – sample with added sodium chloride; *d* – sample with added potassium chloride

позволяет увеличивать площадь поверхности покрытия за счет ярко выраженной анизотропии роста кристаллов. Таким образом, применение хлорида калия позволяет получать более мелкокристаллические покрытия, состоящие из кристаллов конусообразного габитуса со средним размером 300–400 нм.

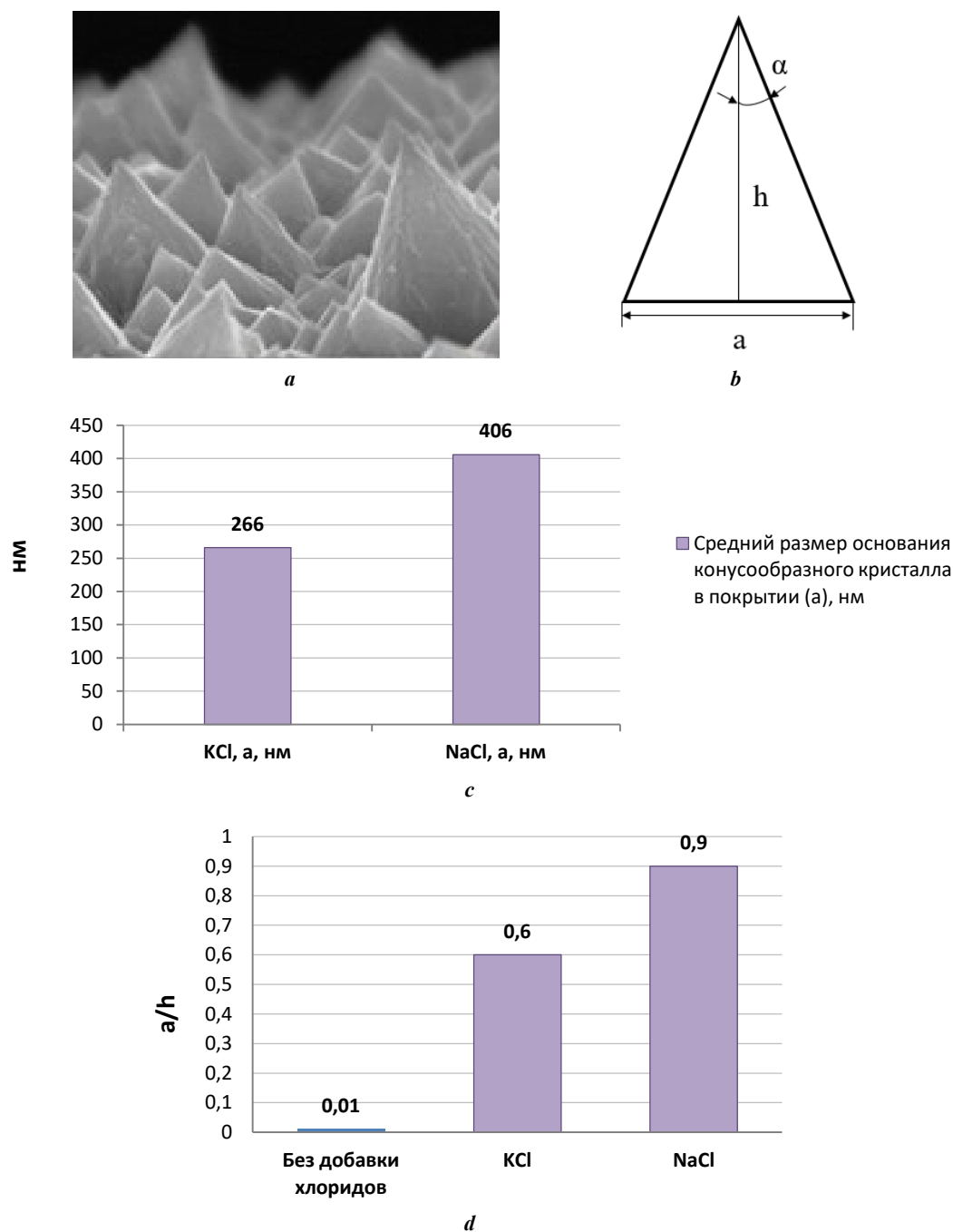
Результаты ДТА представлены на рис. 3–5. На графике (рис. 3) контрольного образца во всем интервале температур не наблюдается пиков теплопоглощения и тепловыделения. У образца из электролита с хлоридом натрия наблюдаются два пика. В интервале температур от 600 до 710 °С – эндотермический пик, в интервале температур примерно от 810 до 870 °С – экзотермический пик (рис. 4). У другого образца (из электролита с хлоридом калия) также можно наблюдать два аналогичных пика, но смещенных в более высокую область температур. Эндотермический – от 630 до 740 °С, экзотермический – от 830 до 880 °С (рис. 5).

На рис. 6 представлены дифрактограммы с отмеченными линиями фаз для всех трех видов покрытий. В связи с тем, что покрытие нанесено на микросетки из нержавеющей стали, помимо фаз никеля и оксида никеля можно наблюдать фазы других соединений. Шумы, присутствующие на дифрактограммах, обусловлены наличием флуоресцирующего железа самой микросетки.

Примерный количественный фазовый состав говорит о том, что контрольное покрытие претерпевает значительное окисление (примерно 53 % никеля окислилось), интенсивность окисления покрытий из электролитов с добавками ниже (для покрытий из электролита с NaCl она составила примерно 17 %, для покрытий из электролита с KCl – примерно 39 %).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первые пики в образцах мы связываем с отжигом дефектов ростового происхождения и с процессами рекристаллизации никеля в этом интервале температур. Согласно формуле Бочвара ( $T_p = a \times T_{пл}$ , где  $T_p$  – температура рекристаллизации,  $a$  – коэффициент, зависящий от чистоты металла,  $T_{пл}$  – температура плавления) рекристаллизация никеля может начинаться уже при температуре  $T_p = 0,4T_{пл}$ . Для никеля это (по разным данным) примерно 580–600 °С. В никелевом покрытии контрольного образца процесс рекристаллизации выражен не так ярко, как для исследуемых образцов. Это, по нашему мнению, связано с тем, что при формировании покрытий исследуемых образцов происходит избирательное ингибирование роста кристаллов. За счет ингибирования одних кристаллографических граней другие получили преимущественное развитие.

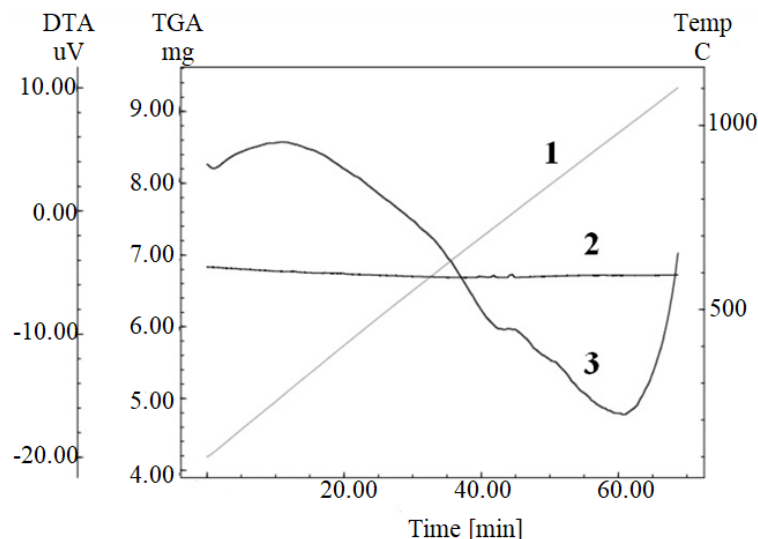


**Рис. 2.** Вид конусов в покрытии, где  $a$  – основание,  $h$  – высота конуса,  $\alpha$  – угол при вершине (a); схематичное изображение конусообразного кристалла никеля и его геометрических параметров (b); диаграмма среднего размера кристаллов никеля в покрытии при разных добавках в электролит (c); диаграмма отношения линейных размеров конусов в покрытиях разной морфологии (d)  
**Fig. 2.** A view of cones in the coating, where  $a$  is the base,  $h$  is the cone height,  $\alpha$  is the angle at the apex (a); schematic representation of a cone-shaped nickel crystal and its geometric parameters (b); diagram of the average size of nickel crystals in the coating with different additions to the electrolyte (c); diagram of the ratio of the linear dimensions of cones in coatings of different morphologies (d)

В [13] представлены результаты рентгеноструктурного анализа таких покрытий. Они показали, что при добавлении хлорида натрия или хлорида калия в электролит у формирующихся в покрытии кристаллов наблюдается преимущественное развитие граней (111) и торможение развития граней (200).

В покрытиях с добавлением хлорида натрия присутствуют конусообразные кристаллы с пентагональной

симметрией [19; 20], которые обладают большой запасенной внутренней энергией [21], поэтому в покрытиях из электролита с NaCl интенсивный процесс рекристаллизации начинается при более низких температурах. Согласно данным термического анализа, изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) при возникновении первых пиков для покрытия с KCl примерно на 20 % больше, чем для покрытия с NaCl. Это может свидетельствовать о том,



**Рис. 3.** Термограмма после отжига микросеток с никелевым покрытием, полученным из чистого электролита, в кислороде.

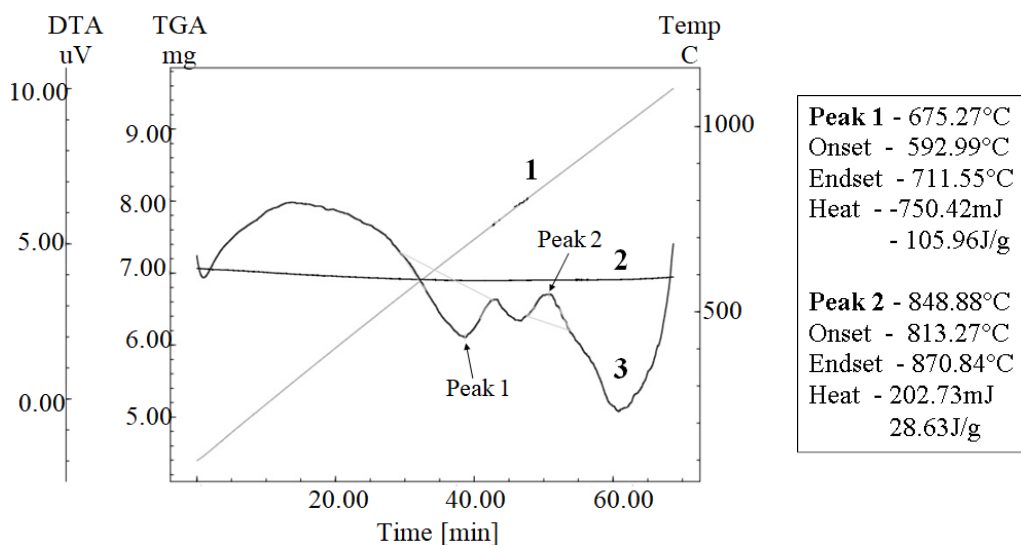
1 – график изменения температуры в камере прибора;

2 – график изменения массы исследуемых образцов в процессе нагревания; 3 – кривая ДТА

**Fig. 3.** Thermogram after annealing of microgrids with a nickel coating produced from the pure electrolyte in oxygen.

1 – graph of temperature changes in the device chamber;

2 – graph of changes in the mass of the studied samples during the heating process; 3 – DTA curve



**Рис. 4.** Термограмма после отжига микросеток с никелевым покрытием, полученным с добавлением хлорида натрия, в кислороде.

1 – график изменения температуры в камере прибора;

2 – график изменения массы исследуемых образцов в процессе нагревания; 3 – кривая ДТА

**Fig. 4.** Thermogram after annealing of microgrids with a nickel coating produced with the addition of sodium chloride in oxygen.

1 – graph of temperature changes in the device chamber;

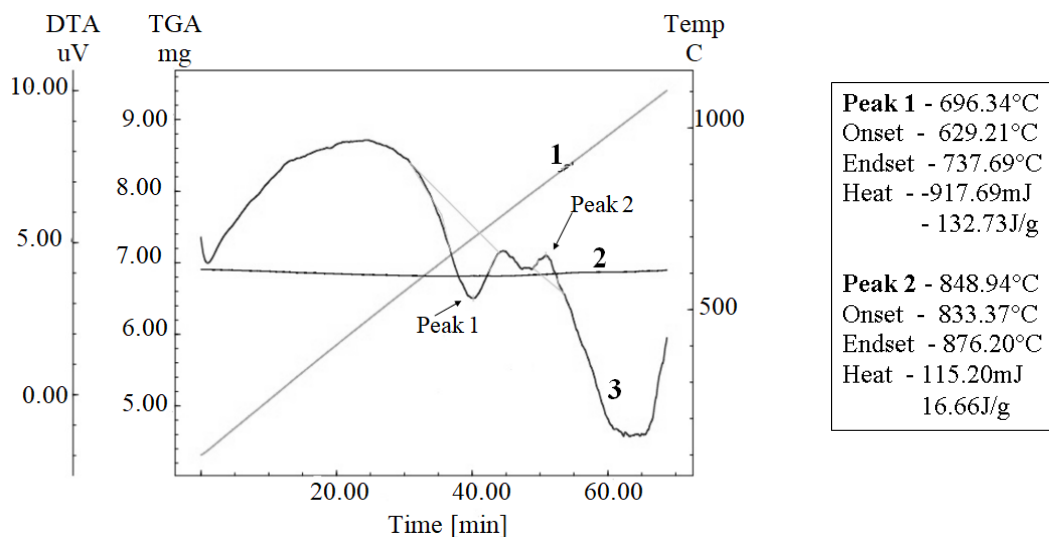
2 – graph of changes in the mass of the studied samples during the heating process; 3 – DTA curve

что структурные изменения в этих образцах происходят более интенсивно, что может быть связано с размерными особенностями кристаллов (рис. 2).

Следующие пики (рис. 3, 4) мы связываем с фазовыми превращениями, которые произошли при окислении никеля в кислороде. Согласно справочным данным, за-

метное окисление никеля в кислородосодержащей среде наблюдается при температурах выше 700–800 °С. Появление экзотермических пиков на термограммах образцов наблюдается в аналогичном интервале температур.

Рентгенофазовые исследования образцов показали, что при нагревании никеля в кислороде его поверхность



**Рис. 5.** Термограмма после отжига микросеток с никелевым покрытием, полученным с добавлением хлорида калия, в кислороде.

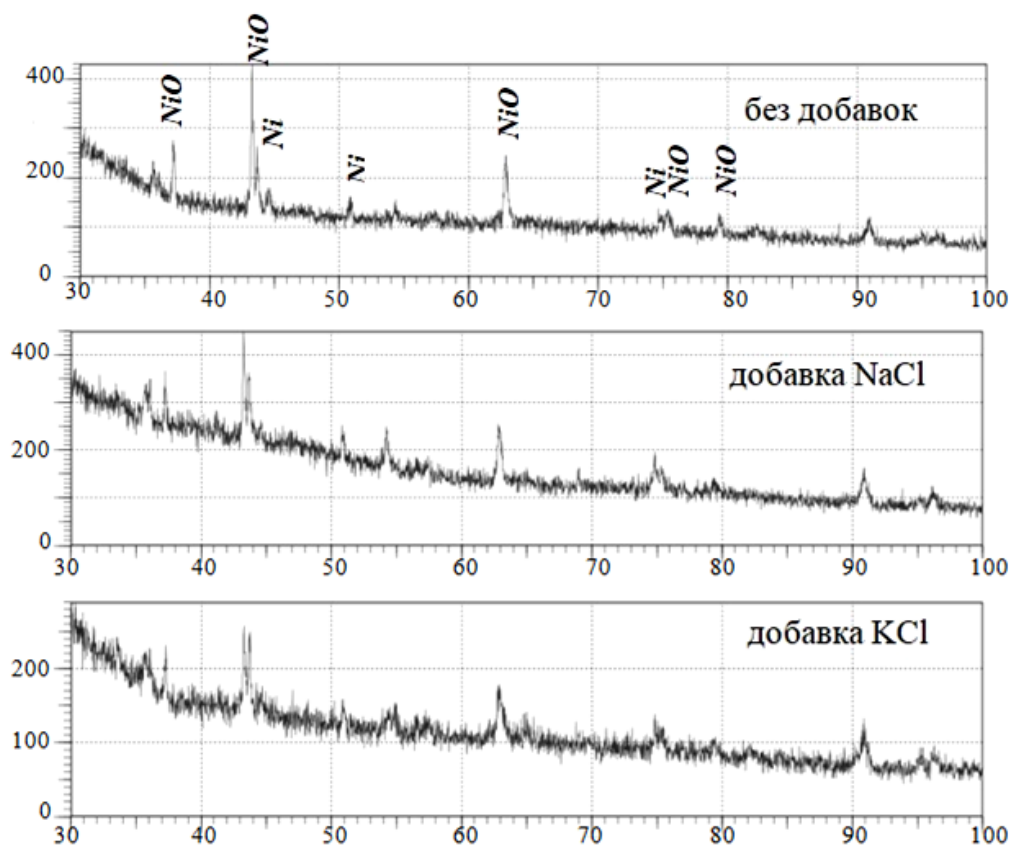
1 – график изменения температуры в камере прибора;

2 – график изменения массы исследуемых образцов в процессе нагревания; 3 – кривая ДТА

**Fig. 5.** Thermogram after annealing of microgrids with a nickel coating produced with the addition of potassium chloride in oxygen.

1 – graph of temperature changes in the device chamber;

2 – graph of changes in the mass of the studied samples during the heating process; 3 – DTA curve



**Рис. 6.** Рентгенограммы никелевых покрытий после дифференциально-термического анализа

**Fig. 6.** X-ray patterns of nickel coatings after differential thermal analysis

окисляется. Однако у контрольного покрытия окисление происходит постепенно и более интенсивно на всем интервале температур.

Еще в середине XX века была исследована адсорбция кислорода на пленках никеля и других металлов. Было сделано открытие, что хемосорбция на разных кристаллографических поверхностях протекает с различной степенью интенсивности [22]. Более поздние работы [23] подтвердили эту специфичность в отношении скорости протекания реакции. Все это позволяет предположить, что уменьшение интенсивности окисления на исследуемых покрытиях может быть связано именно с наличием преимущественного развития определенных кристаллографических граней у кристаллов. Это обуславливает изменение характера взаимодействия никеля с кислородом и, как следствие, изменение скорости окислительной реакции.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Изменять габитус растущих кристаллов в покрытии и контролировать их размеры можно не только подбором режима электроосаждения, но и путем введения в электролит различных ингибирующих добавок.

Дифференциально-термический анализ поведения образцов с добавками в кислороде показал наличие двух ярко выраженных пиков. Первый из них мы связываем с рекристаллизацией никеля и релаксацией больших упругих напряжений, обусловленных высокой концентрацией ростовых дефектов в покрытии. Второй пик мы связываем с избирательной хемосорбцией, в результате чего окисление никеля (в очень узком интервале температур) сначала происходило с большой скоростью (произошло резкое изменение энтальпии), затем сильно замедлилось. Это привело к тому, что интенсивность окисления никеля на исследуемых образцах оказалась существенно меньше.

Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод о том, что электроосажденные никелевые покрытия, состоящие из кристаллов в виде микро- и наноконусов, обладают (по сравнению с контрольным покрытием) пониженной терморекционной способностью даже при нагревании до 1100 °С, что открывает дополнительные возможности применения таких покрытий, например в качестве катализаторов, работающих при высоких температурах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линник А.И., Прудников А.М., Шалаев Р.В., Варюхин В.Н., Костыря С.А., Бурховецкий В.В. Синтез и магнитные свойства наноконических пленок никеля, осажденных в аргон-азотной атмосфере // Письма в журнал технической физики. 2012. Т. 38. № 11. С. 5–13. EDN: [RCVSKV](#).
2. Hang Tao, Li Ming, Fei Qin, Mao Dalí. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. Article number 035201. DOI: [10.1088/0957-4484/19/03/035201](#).
3. Rahimi E., Davoodi A., Kiani Rashid A.R. Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AFM // Materials Letters. 2017. Vol. 210. P. 341–344. DOI: [10.1016/j.matlet.2017.09.057](#).
4. Останин Н.И., Трофимов А.А., Останина Т.Н., Шнайдер Е.А. Электроосаждение никелевых покрытий с развитой поверхностью в диффузионном режиме // Фундаментальные исследования. 2017. № 5. С. 61–65. EDN: [YRPIEV](#).
5. Hang Tao, Ling Huiqin, Hu Anmin, Li Ming. 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](#).
6. Lee Jae Min, Jung Kyung Kuk, Lee Sung Ho, Ko Jong Soo. 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](#).
7. Yao Chen-zhong, Wei Bo-hui, Meng Li-xin, Hu Xiaohua, Yao Ji-huan, Cui Ke-yong. Template-Free Electrochemical Deposition and Characterization of Ni Nano/Microrod Arrays // Journal of the Electrochemical Society. 2012. Vol. 159. № 7. P. 425–430. DOI: [10.1149/2.027207jes](#).
8. Матвеева Н.С., Грызунова Н.Н., Ясников И.С. Особенности формирования пентагональных микрорекристаллов никеля в сплошных электроосажденных покрытиях при избирательном ингибировании роста их отдельных граней // Физика твердого тела. 2022. Т. 63. № 12. С. 2178–2184. DOI: [10.21883/FTT.2021.12.51681.168](#).
9. Lee Jae Min, Jung Kyung Kuk, Ko Jong Soo. Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure // Journal of Materials Science. 2015. Vol. 51. P. 3036–3044. DOI: [10.1007/s10853-015-9614-8](#).
10. Salehikahrizsangi P., Raeissi K., Karimzadeh F., Calabrese L., Patane S., Proverbio E. Erosion-corrosion behavior of highly hydrophobic hierarchical nickel coatings // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. Vol. 558. P. 446–454. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2018.09.003](#).
11. Xiang Tengfei, Chen Depeng, Lv Zhong, Yang Zhiyan, Yang Ling, Li Cheng. Robust superhydrophobic coating with superior corrosion resistance // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 798. P. 320–325. DOI: [10.1016/j.jallcom.2019.05.187](#).
12. Gao Shuwen, Sui Yanwei, Wei Fuxiang, Qi Jiqiu, Meng Qingkun, Ren Yaojian, He Yezeng. Dandelion-like nickel/cobalt metal-organic framework based electrode materials for high performance supercapacitors // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. Vol. 531. P. 83–90. DOI: [10.1016/j.jcis.2018.07.044](#).
13. Hang Tao, Nara H., Yokoshima T., Momma T., Osaka T. Silicon composite thick film electrodeposited on a nickel micro-nanocones hierarchical structured current collector for lithium batteries // Journal of Power Sources. 2013. Vol. 222. P. 503–509. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.09.008](#).
14. Navas D., Hernández-Vélez M., Vázquez M. Ordered Ni nanohole arrays with engineered geometrical aspects and magnetic anisotropy // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90. Article number 192501. DOI: [10.1063/1.2737373](#).

15. Peugeot A., Creissen Ch.E., Karapinar D., Tran H.N., Schreiber M., Fontecave M. Benchmarking of oxygen evolution catalysts on porous nickel supports // *Joule*. 2021. Vol. 5. № 5. P. 1281–1300. DOI: [10.1016/j.joule.2021.03.022](https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.022).
16. Kim J.H., Hansora D., Sharma P., Jang Ji-Wook, Lee Jae Sung. Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48. P. 1908–1971. DOI: [10.1039/c8cs00699g](https://doi.org/10.1039/c8cs00699g).
17. Kim Tae-Woo, Lee Eun-Han, Byun Segi, Seo Doo-Won, Hwang Hyo-Jung, Yoon Hyung-Chul, Kim Han-sung, Ryi Shin-Kun. Highly selective Pd composite membrane on porous metal support for high-purity hydrogen production through effective ammonia decomposition // *Energy*. 2022. Vol. 260. Article number 125209. DOI: [10.1016/j.energy.2022.125209](https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125209).
18. Boldyrev V.V. *The Control of the Reactivity of Solids*. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1979. 226 p.
19. Zou Ruiqing, Xiang Saidi, Wang Jian, Li Yuhe, Gu Lin, Wang Yanyan. Dialectical Observation of Controllable Electrodeposited Ni Nanocones: the Unification of Local Disorder and Overall Order // *Nanoscale Research Letters*. 2020. Vol. 15. Article number 91. DOI: [10.1186/s11671-020-03321-0](https://doi.org/10.1186/s11671-020-03321-0).
20. Ясников И.С., Грызунова Н.Н. О причинах формирования и стабильности однокомпонентных микрокристаллов электролитического происхождения с фуллеренподобным габитусом усеченного икосаэдра // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Т. 114. № 5-6. С. 284–288. DOI: [10.31857/S1234567821170080](https://doi.org/10.31857/S1234567821170080).
21. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Боргардт Т.А. Эволюция икосаэдрических частиц меди в процессе их роста при электрокристаллизации // Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 1. С. 124–129. DOI: [10.22226/2410-3535-2019-1-124-129](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-124-129).
22. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир, 1966. 507 с.
23. Гадияк Г.В., Мороков Ю.Н., Томашек М. Расчет методом ППДП/2 хемосорбции некоторых газов на гранях (111) и (100) никеля // *Журнал физической химии*. 1983. Т. 57. № 2. С. 370–376.
4. Ostanin N.I., Trofimov A.A., Ostanina T.N., Shnyder E.A. Electrodeposition of nickel coatings with developed surface in the diffusive regime. *Fundamental research*, 2017, no. 5, pp. 61–65. EDN: [YRPIEV](https://doi.org/10.1016/j.fundres.2017.05.001).
5. Hang Tao, Ling Huiqin, Hu Anmin, Li Ming. 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).
6. Lee Jae Min, Jung Kyung Kuk, Lee Sung Ho, Ko Jong Soo. One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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).
7. Yao Chen-zhong, Wei Bo-hui, Meng Li-xin, Hu Xiaohua, Yao Ji-huan, Cui Ke-yong. Template-Free Electrochemical Deposition and Characterization of Ni Nano/Microrod Arrays. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 7, pp. 425–430. DOI: [10.1149/2.027207jes](https://doi.org/10.1149/2.027207jes).
8. Matveeva N.S., Gryzunova N.N., Yasnikov I.S. Formation of pentagonal nickel microcrystals in continuous electrodeposited coatings with a selective inhibition of the growth of their individual facets. *Physics of the Solid State*, 2022, pp. 64–70. DOI: [10.21883/FTT.2021.12.51681.168](https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51681.168).
9. Lee Jae Min, Jung Kyung Kuk, Ko Jong Soo. Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure. *Journal of Materials Science*, 2015, vol. 51, pp. 3036–3044. DOI: [10.1007/s10853-015-9614-8](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9614-8).
10. Salehikahrizsangi P., Raeissi K., Karimzadeh F., Calabrese L., Patane S., Proverbio E. Erosion-corrosion behavior of highly hydrophobic hierarchical nickel coatings. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 558, pp. 446–454. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2018.09.003](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.003).
11. Xiang Tengfei, Chen Depeng, Lv Zhong, Yang Zhiyan, Yang Ling, Li Cheng. Robust superhydrophobic coating with superior corrosion resistance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 798, pp. 320–325. DOI: [10.1016/j.jallcom.2019.05.187](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.187).
12. Gao Shuwen, Sui Yanwei, Wei Fuxiang, Qi Jiqu, Meng Qingkun, Ren Yaojian, He Yezeng. Dandelion-like nickel/cobalt metal-organic framework based electrode materials for high performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 531, pp. 83–90. DOI: [10.1016/j.jcis.2018.07.044](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.044).
13. Hang Tao, Nara H., Yokoshima T., Momma T., Osaka T. Silicon composite thick film electrodeposited on a nickel micro-nanocones hierarchical structured current collector for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 222, pp. 503–509. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.09.008](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.008).
14. Navas D., Hernández-Vélez M., Vázquez M. Ordered Ni nanohole arrays with engineered geometrical aspects and magnetic anisotropy. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, article number 192501. DOI: [10.1063/1.2737373](https://doi.org/10.1063/1.2737373).
15. Peugeot A., Creissen Ch.E., Karapinar D., Tran H.N., Schreiber M., Fontecave M. Benchmarking of oxygen evolution catalysts on porous nickel supports.

## REFERENCES

1. Linnik A.I., Prudnikov A.M., Shalaev R.V., Varyukhin V.N., Kostyrya S.A., Burkhovetskiy V.V. Synthesis and magnetic properties of nanocolumnar nickel films deposited in argon-nitrogen atmosphere. *Technical physics letters*, 2012, vol. 38, no. 6, pp. 499–502. EDN: [RCVSKV](https://doi.org/10.1016/j.tpl.2012.06.001).
2. Hang Tao, Li Ming, Fei Qin, Mao Dali. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, article number 035201. DOI: [10.1088/0957-4484/19/03/035201](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/03/035201).
3. Rahimi E., Davoodi A., Kiani Rashid A.R. Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AFM. *Materials Letters*, 2017, vol. 210, pp. 341–344. DOI: [10.1016/j.matlet.2017.09.057](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.057).



- Joule*, 2021, vol. 5, no. 5, pp. 1281–1300. DOI: [10.1016/j.joule.2021.03.022](https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.022).
16. Kim J.H., Hansora D., Sharma P., Jang Ji-Wook, Lee Jae Sung. Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, pp. 1908–1971. DOI: [10.1039/c8cs00699g](https://doi.org/10.1039/c8cs00699g).
  17. Kim Tae-Woo, Lee Eun-Han, Byun Segi, Seo Doo-Won, Hwang Hyo-Jung, Yoon Hyung-Chul, Kim Han-sung, Ryi Shin-Kun. Highly selective Pd composite membrane on porous metal support for high-purity hydrogen production through effective ammonia decomposition. *Energy*, 2022, vol. 260, article number 125209. DOI: [10.1016/j.energy.2022.125209](https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125209).
  18. Boldyrev V.V. *The Control of the Reactivity of Solids*. Amsterdam, Elsevier scientific publishing company Publ., 1979. 226 p.
  19. Zou Ruiqing, Xiang Saidi, Wang Jian, Li Yuhe, Gu Lin, Wang Yanyan. Dialectical Observation of Controllable Electrodeposited Ni Nanocones: the Unification of Local Disorder and Overall Order. *Nanoscale Research Letters*, 2020, vol. 15, article number 91. DOI: [10.1186/s11671-020-03321-0](https://doi.org/10.1186/s11671-020-03321-0).
  20. Yasnikov I.S., Gryzunova N.N. On the reasons for the formation and stability of single-component microcrystals of electrolytic origin with fullerene-like truncated icosahedral habit. *JETP Letters*, 2021, vol. 114, no. 5, pp. 284–288. DOI: [10.31857/S1234567821170080](https://doi.org/10.31857/S1234567821170080).
  21. Vikarchuk A.A., Gryzunova N.N., Borgardt T.A. Evolution of icosahedral copper particles in the process of their growth during electrocrystallization. *Letters on materials*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 124–129. DOI: [10.22226/2410-3535-2019-1-124-129](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-124-129).
  22. Ashmor P. *Kataliz i ingibirovanie khimicheskikh reaktsiy* [Catalysis and inhibition of chemical reactions]. Moscow, Mir Publ., 1966. 507 p.
  23. Gadiyak G.V., Morokov Yu.N., Tomashek M. Calculation by the CNDO/2 method of chemisorption of some gases on the (111) and (100) faces of nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1983, vol. 57, no. 2, pp. 221–224.

## Features of thermoreactivity of electrolytic nickel coatings with different surface morphologies

© 2024

*Nadezhda S. Matveeva*, postgraduate student

*Natalya N. Gryzunova*\*<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, professor of Chair “Nanotechnology, Materials Science and Mechanics”

*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

\*E-mail: [gryzunova@ttsu.ru](mailto:gryzunova@ttsu.ru)

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

Received 21.06.2023

Accepted 07.12.2023

**Abstract:** Nickel coatings consisting of oriented structures have unique catalytic properties. However, the temperature range for the use of such coatings is not determined, and a comprehensive study of their thermal properties in aggressive environments is required. This work studied the influence of the characteristics of the habit of nickel crystals on their reactivity with increasing temperature (thermoreactivity). The authors studied nickel coatings produced by electrodeposition with the addition of inhibitory additives, in the form of alkali metal chlorides to the electrolyte. Differential thermal analysis was used to study the reactivity of coatings in temperature fields. Oxygen was used as an aggressive medium. The phase composition of the samples after heating was determined, using a powder X-ray diffractometer. The introduced additives in the form of alkali metal chlorides allowed forming coatings consisting of crystals of a cone-shaped habit. It was found that the introduction of additives, in the form of alkali metal salts into the electrolyte, makes it possible to change the habit of nickel crystals, and increase the surface area of the coating by approximately 10–15 %. The study showed that electrodeposited nickel coatings, consisting of crystals in the form of micro- and nanocones, have (compared to the control coating) a reduced thermoreactivity. Experimental data allowed concluding that a decrease in the intensity of oxidation on the coatings under study, may be associated with the presence of a preferential development of certain crystallographic faces of the crystals, which causes a change in the nature of the nickel-oxygen interaction, and as a consequence, a change in the oxidation intensity.

**Keywords:** nickel coatings; nickel electrodeposition; cone-shaped crystals; thermoreactivity.

**Acknowledgments:** The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Matveeva N.S., Gryzunova N.N. Features of thermoreactivity of electrolytic nickel coatings with different surface morphologies. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 2, pp. 67–75. DOI: [10.18323/2782-4039-2024-2-68-6](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2024-2-68-6).