

## Обзор

Обзорная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>**Цинк-никелевые сплавные покрытия: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор**Д. В. Бурляев<sup>1</sup>, О. А. Козадеров<sup>1✉</sup>, П. Волович<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация<sup>2</sup>PSL University, CNRS-Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris,  
11 rue Pierre et Marie Curie, Paris, France**Аннотация**

Обзор литературы посвящен закономерностям электроосаждения цинк-никелевых сплавов, включая кинетику катодного восстановления цинка, никеля и цинк-никелевых сплавов в аммиачно-хлоридных, сульфатных и глицинатных электролитах осаждения. Рассмотрены данные о противокоррозионной эффективности цинк-никелевых покрытий, обобщены основные закономерности селективного растворения сплавов системы Zn-Ni. Выявлена роль добавки глицина к аммиачно-хлоридному электролиту осаждения в модификации морфологических и противокоррозионных свойств покрытий.

**Ключевые слова:** электроосаждение, кинетика, цинк-никелевые покрытия, аммиачно-хлоридный электролит, глицин, выход по току, коррозия, селективное растворение, вольтамперометрия, хроноамперометрия

**Для цитирования:** Бурляев Д. В., Козадеров О. А., Волович П. Цинк-никелевые сплавные покрытия: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**For citation:** Burliaev D. V., Kozaderev O. A., Volovitch P. Zinc-nickel alloy coatings: electrodeposition kinetics, corrosion, and selective dissolution. A review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**1. Введение**

Цинк-никелевые покрытия существенно превосходят по противокоррозионным свойствам покрытия из чистого цинка, а также обладают отличными физическими характеристиками [1], что обуславливает их широкое применение в авиационной [2, 3], авиакосмической [4], автомобильной отраслях [1–5]. Покрытия на основе цинка с содержанием 10–18 ат. % Ni характеризуются наилучшими механическими характеристиками и защитными свойствами по отношению к стали [6–11], поскольку состоят преимущественно из обогащенной цинком  $\gamma$ -фазы, обладающей наиболее высокими коррозионным сопротивлением, твердостью и прочностью [1–14]. Основным

методом получения Zn,Ni-покрытий является катодное электроосаждение [15–24], в связи с этим актуальной задачей является изучение кинетических закономерностей электрохимического синтеза таких покрытий, а также особенностей формирования их противокоррозионных свойств и повышения электрокаталитической активности.

**2. Цинк-никелевые сплавы: общая характеристика и получение**

Анализ фазовой диаграммы системы Zn–Ni [6] позволяет сделать вывод о сложном характере взаимодействия компонентов, типичном для систем типа Zn – переходный металл. Фазе  $\gamma$ , составляющей основу наиболее устойчивых к коррозионному разрушению Zn,Ni-покрытий, отвечает область гомогенности 74–85 ат. % Zn. Она кристаллизуется из расплава при 881 °C и может

✉ Козадеров Олег Александрович,  
e-mail: ok@chem.vsu.ru

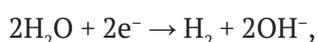
© Бурляев Д. В., Козадеров О. А., Волович П. 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

быть описана различными формулами, например,  $NiZn_3$ ,  $Ni_2Zn_{11}$ ,  $Ni_3Zn_{10}$ ,  $Ni_4Zn_{22}$ ,  $Ni_5Zn_{21}$  [7,8]. Механическая твердость сплава достигает максимума и стабилизируется при содержании никеля более 20 ат. %, что также улучшает термическую стабильность сплавов [9, 10]. Противокоррозионные и механические свойства сплавных цинк-никелевых покрытий сильно зависят от фазового состава, при этом наиболее устойчивы к коррозионному разрушению гомогенные покрытия, состоящие из  $\gamma$ -фазы состава  $Ni_2Zn_{11}$  (или  $Ni_5Zn_{21}$ ) и соответствующие содержанию никеля 10-18 % (масс.) [2, 4, 11, 12].

Электроосаждение является основным методом получения цинк-никелевых сплавных покрытий [1–15]. Особенностью данного процесса для Zn,Ni-систем является протекание по механизму аномального соосаждения: более электроотрицательный компонент (цинк) осаждается в первую очередь, несмотря на присутствие в растворе более электроположительного компонента – никеля. Механизм этого процесса хорошо изучен в хлоридных и сульфатных растворах [16–18]. Аномальное соосаждение объясняют механизмом гидроксидного подавления (hydroxide suppression mechanism). Дело в том, что параллельно с электроосаждением протекает побочный процесс выделения водорода по реакции:



в ходе которой происходит подщелачивание среды. Увеличение pH раствора электролита способствует образованию адсорбционного гидроксида цинка  $Zn(OH)_{2(адс)}$ . Таким образом, металлический цинк восстанавливается на катоде из образовавшейся адсорбированной гидроксидной пленки, препятствующей транспорту никеля к поверхности электрода. В итоге подавляется восстановление никеля и водорода [19, 20]. Наряду с механизмом гидроксидного подавления гипотеза осаждения цинка при недонапряжении (underpotential deposition, UPD) также предлагается для объяснения аномального соосаждения [20, 21].

Качество синтезируемого Zn,Ni-покрытия существенно зависит от ряда факторов: состава и pH электролита осаждения, гидродинамического режима, плотности тока или электродного потенциала осаждения, температуры, материала, используемого в качестве подложки для осаждения [21, 22], варьирование которых приводит к изменению не только химического и фазового состава покрытий, но и выхода по току, морфо-

логии, декоративных и противокоррозионных характеристик [21–24]. Так, при изучении влияния материала подложки на процесс электроосаждения цинк-никелевых сплавов показано, что в случае осаждения на медную подложку покрытие получается более однородным по химическому составу по сравнению с покрытием, осажденным на стальную подложку. Природа подложки также может оказывать влияние на фазовый состав покрытий и на его механические свойства [23].

Покрытия сплавом цинк-никель осаждают из электролитов различного состава, включая оксалатные [25], цитратные [26], сульфатные [27], хлоридные [28], сульфатно-хлоридные [29], этилендиаминовые [30], аммиакатные и хлоридно-аммиакатные [29,31] растворы. По экологическим причинам, а также ввиду невысокой производительности и дороговизны в настоящее время менее популярны цианидные, сульфаматные и пирофосфатные электролиты [29].

Электролиты осаждения часто содержат различные добавки, оказывающие существенное влияние на свойства синтезируемых сплавов. Широко используют комплексообразующие добавки, обеспечивающие более компактную морфологию покрытий, мелкозернистость, гладкость, характерный блеск: ацетат натрия в слабощелочных электролитах [32], амины и 5,5'-диметилгидантоин [24] в сильнощелочных (pH = 9–10) электролитах [24], сахарин (pH = 13–14) [33], полиэтиленгликоль, кумарин, пиперональ и ванилин (pH = 14) [34], желатин в кислотных электролитах [35], борную кислоту, глицерин, маннитол, сорбитол (pH = 1–3) [36,37] и многие другие.

На примере щелочного раствора электролита с добавкой 5,5'-диметилгидантоина показано, что увеличение содержания никеля в растворе электролита повышает его атомную долю в покрытии. При этом, однако, существенно снижается выход по току процесса электроосаждения сплава, вероятно, за счет ускорения побочного процесса – выделения водорода. Аналогичное влияние оказывает также увеличение катодной плотности тока. Влияние же температуры является неоднозначным. Действительно, зависимость содержания никеля в покрытии от температуры носит экстремальный характер, при этом увеличение температуры способствует росту выхода по току целевого процесса. Предположительно, такой рост обусловлен катодной деполяризацией и увеличением перенапряжения выделения водорода. Возрастание скорости перемешивания электролита, вероятнее всего,

ускоряет диффузионно-контролируемое образование гидроксида цинка, а потому способствует увеличению скорости осаждения цинка и, как следствие, уменьшению содержания никеля в покрытии. Это, в свою очередь, увеличивает выход по току за счет снижения вклада реакции выделения водорода в общую скорость катодного процесса [24, 31, 38, 40–42].

Указанные выше факторы могут оказывать существенное влияние на морфологию осаждаемых покрытий. Так, увеличение концентрации никеля в электролите приводит к росту шероховатости и неоднородности поверхности [24].

Преимуществом кислотных электролитов является несколько большее содержание никеля в осаждаемом сплаве, что улучшает противокоррозионные характеристики покрытий. С другой стороны, покрытия, синтезируемые из щелочных электролитов, могут отличаться более компактной морфологией поверхности за счет замедления электроосаждения и уменьшения скорости побочного процесса выделения водорода. Однако в большинстве случаев кислотные электролиты являются более доступными и экологически безопасными [43]. Среди кислотных растворов аммиачно-хлоридный электролит осаждения является оптимальным с точки зрения экологической безопасности, дешевизны и доступности компонентов, простоты приготовления, возможности работы в условиях комнатной температуры, химического и фазового составов синтезируемых Zn,Ni-покрытий. Полилигандные аммиачно-хлоридно-глицинатные растворы с  $\text{pH} < 7$  являются перспективными электролитами осаждения сплавов системы цинк-никель [4, 11, 14]. Добавка аминоксусной кислоты улучшает морфологию покрытий, снижая скорость реакции выделения водорода, тем самым повышая выход по току целевого процесса электроосаждения [4, 11, 14, 38].

### 2.1. Кинетика катодного осаждения цинка, никеля и цинк-никелевых сплавов

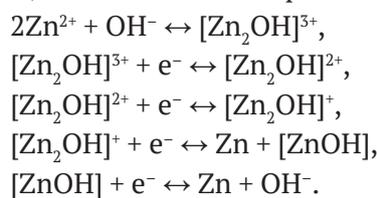
Согласно многочисленным исследованиям кинетика катодного восстановления цинка сильно зависит от состава электролита. Действительно, для простых электролитов (сульфатный, хлоридный, цианидный), не содержащих добавок, процесс электроосаждения определяется преимущественно концентрационной поляризацией, в то время как после добавления к электролиту органических веществ большую роль начинают играть адсорбционные процессы [44, 45].

В работе [46] показано, что в аммиачно-хлоридном электролите с течением времени меня-

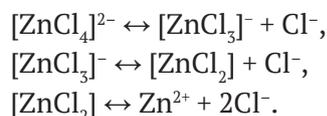
ется лимитирующая стадия процесса. Анализ хроноамперограмм осаждения, перестроенных в критериальных для диффузионного контроля котрелевых координатах  $i - t^{-1/2}$ , показывает, что в начальный момент времени кривые не экстраполируются в начало координат. Это свидетельствует, скорее всего, о протекании на межфазной границе некоторой кинетической стадии, например, гетерогенной химической реакции. Такой реакцией может быть адсорбция разряжающихся гидратированных ионов цинка или гидроксида цинка. Вероятность данного процесса растет со временем электроосаждения, поскольку при этом увеличивается pH приэлектродного слоя.

С увеличением продолжительности процесса зависимость  $i - t^{-1/2}$  экстраполируется в начало координат, что указывает уже на установление диффузионного контроля процесса электровосстановления цинка. При этом расчетная величина коэффициента диффузии свидетельствует о том, что процесс диффузионного массопереноса разряжающихся частиц протекает, скорее всего, в твердой фазе, а именно - в пленке, сформированной на поверхности электрода из адсорбирующихся и разряжающихся частиц. Порядок реакции по цинку близок к единице при потенциале  $-1.05$  В и равен 1.5 при потенциале  $-1.1$  В. Это свидетельствует об ускорении электровосстановления цинка при смещении потенциала осаждения в отрицательную область. С течением времени определяющим становится новый гетерогенный процесс - кристаллизация с образованием двумерных зародышей. Подтверждением тому служит спрямление хроноамперограмм в критериальных координатах  $\lg(i/t) - t^2$  [46].

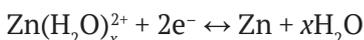
Согласно [47] в катодном процессе осаждения цинка при  $\text{pH} > 2$  электрохимическим стадиям предшествует быстрая химическая реакция образования двухъядерного гидрооксокомплекса цинка. Исходя из этого был предложен следующий механизм электрохимического процесса:



При этом в хлоридных электролитах восстановлению цинка предшествуют реакции диссоциации неустойчивого комплекса  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ :



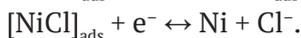
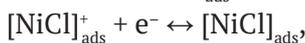
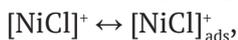
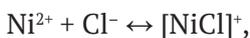
Разряд ионов цинка в данном случае протекает из гидратированных ионов [47,48]:



Зародышеобразование в ходе электроосаждения цинка из сульфатных растворов происходит мгновенно при  $\text{pH} \sim 2$ . С ростом  $\text{pH}$  раствора до 4 непрерывная нуклеация начинает преобладать над мгновенной. Предположительно, это связано с ускорением образования адсорбированной частицы  $\text{ZnOH}_{(\text{адс})}$ , блокирующей активные центры осаждения на поверхности подложки [49].

Установлено [50], что для хлоридного электролита осаждения характерна 3D-нуклеация цинка. При этом при малых концентрациях  $\text{ZnCl}_2$  (от 0.01 до 0.1 М) нуклеация протекает непрерывно, а при увеличении концентрации соли до 0.6 М – мгновенно. Цинк находится преимущественно в комплексной форме  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ .

При электроосаждении никеля по сравнению с цинком больший вклад в общую скорость катодного процесса вносит реакция выделения водорода [51]. Согласно диаграмме распределения [52], в хлоридных электролитах никелирования никель находится преимущественно в форме  $[\text{NiCl}]^+$ , поэтому предположительный механизм катодного осаждения никеля может быть представлен следующим образом [51, 52]:



При этом в условиях небольшого перенапряжения предпоследняя реакция переноса заряда рассматривается, предположительно, как лимитирующая, в то время как при дальнейшем смещении потенциала осаждения в отрицательную область лимитирующей стадией становится диффузия ионов никеля к поверхности электрода [51, 52].

Для установления основных закономерностей электроосаждения пленочных сплавов системы цинк-никель широко используется метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Анализ зависимости плотности катодного тока в максимуме вольтамперограммы от квадратного корня из скорости развертки потенциала подтверждает, что стадия диффузионного массопереноса является как минимум одной из лимитирующих стадий [50, 53–60]. При этом потенциал максимума пика на катодных вольтамперограммах смещается с увеличением скорости

развертки и линейно зависит от логарифма скорости развертки, следовательно, стадия переноса заряда протекает необратимо [61].

В присутствии аминокислот в электролите осаждения [62–64] также наблюдается рост тока пика ( $i_p$ ) с увеличением скорости сканирования потенциала пропорционально  $V^{1/2}$ , что характерно для обратимых процессов, контролируемых как диффузией, так и стадией переноса заряда. В то же время значения критерия Семерано  $X_c$  для растворов с глицином, аланином и серином составляют 0.35, 0.35 и 0.38 соответственно, что указывает на необратимость процесса восстановления ионов никеля в этих растворах [62, 65]. Свидетельством в пользу контроля процесса стадией переноса заряда является также смещение потенциала пика в исследуемых электролитах при увеличении скорости сканирования потенциала в отрицательную сторону и линейная зависимость его от  $\lg V$ . Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости  $i_p - V^{1/2}$  не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о вкладе побочной реакции выделения водорода в процесс осаждения никеля [62]. О наличии диффузионных ограничений свидетельствует линейная зависимость  $i_p$  от корня квадратного из скорости вращения дискового электрода  $w^{1/2}$  в исследуемых растворах в диапазоне значений  $w$  от 2 до 17 об/с. При скоростях вращения дискового электрода  $w = 17 \div 25$  об/с ток практически не зависит от скорости вращения электрода, что говорит о протекании процесса уже в кинетическом режиме [62, 65]. В свою очередь, значения концентрационного критерия Семерано  $X_c < 1$  указывают на наличие адсорбционных осложнений процесса. Таким образом, на основании проведенного выше анализа можно предположить, что процесс восстановления ионов никеля из растворов с глицином, аланином, серином является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики, осложненной адсорбцией [62]. Аналогичные закономерности справедливы для сукцинатных и аспарагинатных электролитов никелирования [66].

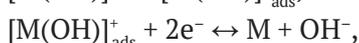
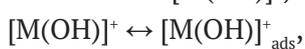
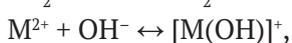
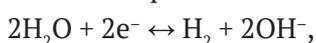
Механизм нуклеации при осаждении цинк-никелевого сплава изучают методом хроноамперометрии. Так, анализ кривых спада тока при электроосаждении  $\text{Zn, Ni}$ -сплава из кислого сульфатного электролита осаждения без добавок показал, что нуклеация протекает в непрерывном режиме активации потенциальных центров зародышеобразования [67]. Добавка аминокислотной кислоты в сульфатный раствор никелирова-

ния ускоряет катодное электроосаждение никеля [68], при этом стадия зародышеобразования протекает уже по механизму мгновенной нуклеации [69]. В кислотном сульфатном электролите никелирования с добавками борной кислоты, сахарина и кумарина [70] электроосаждение протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, причем активация потенциальных центров 3D-нуклеации также протекает мгновенно.

Для учета вклада реакции выделения водорода в суммарную величину катодного тока в [69] использован подход, позволяющий получить парциальные кривые осаждения никеля и выделения водорода посредством нелинейной аппроксимации [53]. Оказалось, что вклад реакции водорода в общую скорость катодного процесса увеличивается с 2 % при потенциале  $-1.23$  В до 18 % при потенциале  $-1.43$  В (н.к.э.), что закономерно снижает выход по току целевого процесса электроосаждения никеля [69].

В кислотном хлоридном электролите осаждения, содержащем продукт конденсации ванилина и гексамина (ВГ), кристаллизация контролируется диффузией: катодный ток достигает максимума ( $I_{\max}$ ) в момент времени  $t = t_{\max}$ , далее происходит плавное снижение тока. Для определения кинетики процесса полученные токовые транзисты перестраивают в координатах  $(I/I_{\max})^2 - (t/t_{\max})$  и сравнивают с теоретическими кривыми, рассчитанными по модели Шарифкера–Хиллса для мгновенной и непрерывной 3D-нуклеации [53].

В соответствии с общепринятым механизмом электродного осаждения металлов подгруппы железа [71, 72], катодный процесс в подобных системах протекает по следующему механизму:



где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ . Очевидно, что механизм электроосаждения во многом зависит от стабильности частиц  $[\text{M}(\text{OH})]_{\text{ads}}^+$  и  $[\text{M}(\text{OH})]^+$ . Для системы цинк-никель термодинамическая устойчивость комплекса  $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$  выше, чем  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$  [71]. Концентрация  $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$  в прикатодном пространстве остается приблизительно постоянной, однако катодный процесс осложняется параллельным выделением водорода, поэтому токи на теоретических кривых должны иметь более высокое значение. Тем не менее, если при отсутствии добавки ВГ на всем протяжении кривой активация 3D-нуклеационных центров проте-

кает мгновенно, то в присутствии добавки (но только при более положительных потенциалах осаждения) начальные участки кривых в большей степени соответствуют механизму непрерывной нуклеации. Однако при больших временах разницы между двумя растворами практически не наблюдается.

Аналогичная кинетическая ситуация реализуется в кислых сульфатных электролитах осаждения сплавов системы цинк-никель с добавкой и без добавки продукта конденсации ванилина и серина (ВС). Введение органической добавки приводит к изменению механизма 3D-нуклеации с мгновенного на непрерывный, причем во всей области потенциалов осаждения [73].

В работе [74] установлено, что для хлоридно-цитратных электролитов осаждения Zn,Ni-сплавов также характерна мгновенная 3D-нуклеация независимо от потенциала осаждения, температуры, pH раствора. Однако если раствор обогащен никелем ( $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 4$ ), то механизм нуклеации характеризуется непрерывной активацией центров зародышеобразования. Этот эффект авторы объясняют тем, что цитрат-ионы блокируют часть активных центров катодной поверхности, доступных для восстановления  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов, и одновременно ингибируют выделение водорода [74,75].

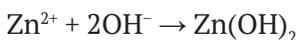
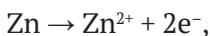
## 2.2. Противокоррозионная эффективность цинк-никелевых сплавов

Zn,Ni-покрытия состава 10–18 ат. % Ni обеспечивают оптимальную коррозионную защиту по сравнению с кадмием и его сплавами, а также чистым цинком [76–78]. В работах [9, 78, 79] установлено, что помимо химического состава и морфологии поверхности на коррозионную устойчивость покрытий существенное влияние оказывает фазовый состав. Наиболее коррозионно-устойчивой является  $\gamma$ -фаза  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , дополнительное влияние на коррозионный процесс оказывает обогащение никелем поверхностного слоя. Этот слой, вероятно, стабилизирует на поверхности сплава гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  как основной продукт коррозии, который более эффективно, чем оксид цинка  $\text{ZnO}$ , препятствует дальнейшему растворению сплава, обеспечивая барьерный эффект [9, 79]. Высокая коррозионная стойкость таких покрытий коррелирует с однородной морфологией поверхности. Действительно, наличие трещин, борозд, структурных неоднородностей отрицательно сказывается на коррозионном сопротивлении сплавов [9].

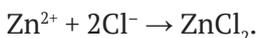
Электрохимическая коррозия цинк-никелевого сплавного покрытия в водных хлоридных

растворах может протекать в соответствии со следующим механизмом [80]:

- анодное растворение цинка:

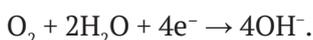


и/или:



Также возможно образование и других продуктов окисления цинка и, в меньшей степени, никеля [79]. На начальном этапе растворения Zn,Ni-покрытий в хлоридных растворах основным продуктом часто является симонколleit  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , затем оксид цинка ZnO и гидроцинкит  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  [81].

- катодный процесс – восстановление молекулярного кислорода, присутствующего в растворе электролита:



Кроме того, коррозионный процесс зачастую осложняется фазовым превращением



обусловленным постепенным изменением химического состава сплава в ходе растворения в соответствии с фазовой диаграммой системы Zn–Ni [82].

Коррозионное повреждение Zn,Ni-материала зачастую приводит к существенным морфологическим изменениям поверхности сплавного покрытия: в ходе растворения сплава на его поверхности формируется большое количество трещин. При этом процесс происходит преимущественно селективно, так как наблюдается обесцинкование поверхности, которая к тому же покрывается труднорастворимыми продуктами коррозионного процесса [82].

Анализ транзиентов коррозионного потенциала цинк-никелевых покрытий различного состава в их сравнении с аналогичными данными, полученными на железе и цинке, показал, что Zn,Ni-покрытия с содержанием никеля менее 18 ат. % остаются жертвенными по отношению к защищаемому металлу и при этом характеризуются облагораживанием коррозионного потенциала по сравнению с чистым цинком [17, 83]. Если бестоковый потенциал цинка в исследуемой среде остается относительно постоянным, практически не изменяясь во времени, то бестоковый потенциал любого Zn,Ni-покрытия постепенно облагораживается и стабилизируется.

Это может быть связано, прежде всего, с частичным обесцинкованием поверхности цинк-никелевых сплавов, что приводит к увеличению поверхностной концентрации более электроположительного компонента – никеля. К сдвигу коррозионного потенциала в положительную область приводит увеличение концентрации никеля в покрытии в ходе его обесцинкования. Аналогичная зависимость, как правило, наблюдается и для скорости коррозии  $i_{\text{корр}}$ : возрастание концентрации никеля в сплаве способствует снижению величины  $i_{\text{корр}}$  [84–87].

Введение в хлоридный электролит осадочного комплексообразователя  $\text{NH}_4\text{Cl}$  существенно понижает плотность тока коррозии при растворении цинк-никелевого покрытия [88]. Это может быть связано с улучшением морфологии покрытий вследствие комплексообразования ионов металлов, снижением скоростей их осаждения и формированием более мелкокристаллических, плотных покрытий.

В работе [89] было проведено исследование влияния температуры (в интервале от 25 до 70 °C) на электроосаждение и противокоррозионную эффективность цинк-никелевых покрытий, синтезированных из аммиачно-хлоридного электролита, которое показало, что лучшей морфологией и наиболее низкой плотностью коррозионного тока характеризуется покрытие, полученное при температуре 25 °C.

Мелкозернистые нанокристаллические цинк-никелевые покрытия с повышенной противокоррозионной эффективностью могут быть получены и при осаждении из щелочного электролита с добавками 2,2-бипиридина и 5,5'-диметилгидантоина [90].

### 2.3. Селективное растворение сплавов цинк–никель

При определенных условиях для электроосажденных цинк-никелевых сплавов характерно селективное растворение, т. е. окисление электроотрицательного компонента – цинка, с последующим обогащением поверхностного слоя электроположительным компонентом – никелем, что, как правило, сопровождается развитием поверхности [91–93].

На анодных поляризационных кривых, полученных на цинковых и цинк-никелевых покрытиях в сульфатных, хлоридных, карбонатных растворах наблюдается область малых токов, которая практически не зависит от потенциала. При достижении критического потенциала селективного растворения сплава  $E_{\text{cr}}$  наблюда-

ется резкий рост плотности тока. Определение состава раствора после селективного растворения позволяет определить фактор селективности ( $SF$ ), характеризующий процесс:

$$SF = \frac{n_{Zn}^{2+} \cdot n_{Ni}}{n_{Ni}^{2+} \cdot n_{Zn}}$$

Здесь  $n_{Ni}^{2+}$  и  $n_{Zn}^{2+}$  – общее количество никеля и цинка в растворе после селективного растворения,  $n_{Ni}$  и  $n_{Zn}$  – общее количество никеля и цинка в сплаве. Наибольший фактор селективности наблюдается в растворе  $(NH_4)_2SO_4$  ( $SF = 74.3 \div 77.1$ ), наименьший – в растворе  $NaHCO_3$  ( $SF = 3.54 \div 5.24$ ), а раствор  $NaCl$  характеризуется промежуточным значением  $SF = 19.1 \div 31.2$  [92].

Исследование селективного растворения сплавов системы  $Zn-Ni$  в хлоридном растворе, в том числе при повышенных температурах, проведенное в [94], показало, что анодный процесс протекает в три этапа. Активное растворение сплава начинается при потенциале  $\approx -1.2$  В (н.к.э.) и сопровождается формированием на поверхности сплава слоя из продуктов коррозии, преимущественно цинкатов:



В области потенциалов положительнее  $-0,9$  В (н.к.э.) растворение сплава замедляется, при этом образуются оксид  $ZnO$  и гидроксид цинка  $Zn(OH)_2$ , а также, в меньшей степени,  $NiCl_2$  и/или  $NiClOH_{(адс)}$ . Таким образом, на поверхности сплава образуется пористый пассивирующий слой, включающий ряд различных продуктов коррозии. В соответствии с литературными данными [12,94,95], присутствие никеля стабилизирует слой  $Zn(OH)_2$ , на поверхности которого адсорбция  $Cl^-$  ниже по сравнению с  $ZnO$ . Как следствие, уменьшается вероятность питтингообразования, что существенно повышает коррозионную стойкость покрытия в хлоридных средах [94].

В [96] описаны химические и морфологические изменения поверхности электроосажденных и пассивированных хромом (III) гомогенных цинк-никелевых покрытий, вызванные их селективным растворением и коррозией в хлоридных растворах. Показано, что пассивированные образцы в меньшей степени подвержены анодному окислению, обесцинкованию и растрескиванию.

Селективное растворение (СР) сплавов  $Zn-Ni$  применяется для получения нанопористого никеля, который является катализатором различных реакций, например, окисления  $CO$  или метанола, восстановления водорода, кислорода [97–100].

Так, в работе [97] методом селективного растворения гетерофазного цинк-никелевого сплава, состоящего из  $NiZn$  и  $NiZn_3$ , в 2 М растворе  $NaOH$  был получен мелкодисперсный никель с размерами частиц поверхностной фазы 40–60 нм.

Для синтеза нанопористого никеля, помимо селективного растворения цинк-никелевых сплавов, как правило, в растворах щелочей [101], также используют и другие методы, например, катодную обработку поверхности никеля в насыщенном растворе  $ZnCl_2 - NaCl$  [102]; селективное растворение пирометаллургических сплавов типа  $Ni_{30}Mn_{70}$  в растворе сульфата аммония [103]; СР сплавов типа  $Mg_{90-x}Ni_xY_{10}$  ( $x = 10, 15, 20, 25$  ат. %) в лимонной кислоте [104], СР сплавов системы  $Cu,Ni$  в кислотных растворах [105], СР сплавов системы  $Ni,Al$  в щелочных растворах [98] и т. д.

Согласно литературным данным [104, 106], СР бинарных сплавов (в том числе системы цинк-никель) протекает в 4 стадии:

1. Быстрое растворение более электроотрицательного компонента.
2. Перегруппировка атомов более электроположительного компонента в кластеры.
3. Слияние и рост соседних кластеров электроположительного компонента с формированием связок (лигаментов) между кластерами.
4. Укрупнение связок (лигаментов) между кластерами.

Циклическая вольтамперограмма гладкого никелевого электрода и цинк-никелевого сплава после щелочной обработки (фактически - нанопористого никеля) показывает наличие анодных пиков при 0.38 В для гладкой никелевой и при 0.49 В для нанопористой никелевой поверхности [107]. При этом средние значения плотности тока на обесцинкованной поверхности существенно превышают соответствующие значения для гладкого никеля. Связано это с изменением морфологии, именно поэтому более развитая поверхность нанопористого никеля может успешно использоваться в процессах сорбции, катализа и электрокатализа [107, 108].

Анодное окисление метанола в щелочном растворе в случае нанопористого никеля протекает почти в 12 раз быстрее, чем на гладком никеле. Это говорит о значительной эффективности использования нанопористого никеля в процессе окисления метанола, например, в топливных элементах на основе этого процесса [107, 108].

Катодные процессы в щелочном растворе на нанопористом никеле, полученном селективным растворением  $Zn,Ni$ -сплавов, также отличаются

большей эффективностью в сравнении с гладким никелем. Так, нанопористый никель имеет более высокую электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода [108], что может быть использовано в промышленности для интенсификации процесса получения водорода [107–111].

### Заключение

Цинк-никелевые сплавные покрытия с содержанием никеля 10–18 ат. % обладают оптимальными коррозионной стойкостью и механическими характеристиками среди бинарных сплавов на основе цинка, что делает их перспективным материалом для коррозионной защиты сталей. Основу наиболее коррозионно стойких цинк-никелевых сплавов составляет  $\gamma$ -фаза, которая может быть описана различными формулами ( $\text{NiZn}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{10}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Zn}_{22}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ). Помимо коррозионной защиты сталей цинк-никелевые сплавы могут быть использованы в качестве исходного материала для электрохимического синтеза пористого (в том числе нанопористого) никеля, являющегося перспективным электрокатализатором различных процессов, методом селективного растворения. Ключевой особенностью синтеза сплавов системы Zn–Ni является аномальный характер соосаждения компонентов, в ходе которого на катоде происходит преимущественное восстановление более электроотрицательного компонента – цинка. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов проводят из различных кислотных и щелочных электролитов. Применение добавок позволяет регулировать те или иные свойства покрытий: химический и (или) фазовый состав, морфологию, противокоррозионные характеристики. Перспективной органической добавкой к кислотным (хлоридным, аммиачным, сульфатным) электролитам осаждения сплавов системы Zn–Ni является аминокислота (глицин). При этом согласно литературным данным, влияние добавки глицина не является однозначным: выход по току целевого процесса осаждения сплавов может как повышаться, так и снижаться в зависимости от состава раствора и прочих условий. Кроме того, практически отсутствуют данные о влиянии глицина на кинетику восстановления цинка и никеля, механизм их зародышеобразования. Таким образом, актуальными являются исследования, направленные на установление кинетики электроосаждения цинк-никелевых сплавных покрытий, оценку их противокоррозионной эффективности, а также изучение закономерностей селективного раство-

рения сплавов с целью получения нанопористых никелевых электрокатализаторов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Anwar S., Khan F., Zhang Y., Caines S. Optimization of zinc–nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019;97(9): 2426–2439. <https://doi.org/10.1002/cjce.23521>
2. Fedi B., Gigandet M. P., Hihn J. Y., Mierzejewski S. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic. *Electrochimica Acta*. 2016;215: 652–666. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.141>
3. Conde A., Arenas M. A., Damborenea J. J. Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Science*. 2011;53(4): 1489–1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>
4. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric Analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017;9(5): 7. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05010)
5. Blejan D., Muresan L. M. Corrosion behavior of Zn-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes. *Materials and Corrosion*. 2013;64(5): 433–438. <https://doi.org/10.1002/maco.201206522>
6. Nash P. *Phase diagrams of binary nickel alloys*. USA: ASM International; 1991. 394 p.
7. Liu X. D. Effect of nickel pre-plating on the plating of Zn-Ni alloy coating on stainless steel substrate. In: *2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering, 15–17 April 2016, Wuhan*. Wuhan, Hubei, China: Southwest University; 2016. p. 410–415. <https://doi.org/10.2991/ame-16.2016.67>
8. Huang K. L. Experiment study of the phase analysis on the Ni-Zn alloys. *Physics Experimentation*. 2010;30: 8–11. Режим доступа: [http://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTotol-WLSL201004004.htm](http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotol-WLSL201004004.htm)
9. Rajagopalan S. K. *Characterization of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings as a replacement for electrodeposited Zn and Cd coatings*. Montreal: McGill University; 2012. 221 p.
10. Brooks I. Erb U. Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline gamma-phase Zn-Ni alloys. *Scripta Mater*. 2001;44(5): 853–858. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00680-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00680-1)

11. Kozaderov O. A., Burlyaev D. V. Elektroosazhdenie tsink-nikelevykh splavov iz glitsin-soderzhashchego ammiachno-khlordnogo elektrolita [Electrodeposition of zinc-nickel alloys from a glycine-containing ammonium chloride electrolyte]. In: *Physico-chemical processes in condensed media and interphase boundaries. 8th All-Russian Conference with international participation Voronezh, Russia, 8–11 October 2018*. Voronezh: Nauchnaya kniga Publ.; 2018. pp. 118–119. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36837752> (In Russ.)
12. El-Sayed A.-R., Mohran H. S., Abd El-Lateef H. M. Corrosion study of zinc, nickel, and zinc-nickel alloys in alkaline solutions by tafel plot and impedance techniques. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012;43(2): 619–632. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0908-4>
13. Conrad H. A., Golden T. D., McGuire M. R., Zhou T., Coskun M. I. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution. *Surface & Coatings Technology*. 2015;272: 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.025>
14. Maizelis A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited under different electrolyze modes. In: *7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, 2017, Kharkiv*. Kharkiv: Kharkiv Polytechnic Institute; 2017. p. 1. <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190373>
15. Nayana O., Venkatesha T. V. Effect of ethyl vanillin on ZnNi alloy electrodeposition and its properties. *Bulletin of Materials Science*. 2014;37(5): 1137–1146. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0054-x>
16. Chouchane S. Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field. *Surface & Coatings Technology*. 2007;201(14): 6212–6216. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.015>
17. Petrauskas A. Studies of phase composition of Zn-Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. *Electrochimica Acta*. 2005;50(5): 1189–1196. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.044>
18. Petrauskas A. Influence of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on the phase composition of Zn-Ni alloy. *Electrochimica Acta*. 2006;51(27): 6135–6139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.064>
19. Koura N., Suzuki Y., Idemoto I., Kato T., Matsumoto F. Electrodeposition of Zn-Ni alloy from  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NiCl}_2$ -EMIC and  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NiCl}_2$ -EMIC-EtOH ambient-temperature molten salts. *Surface & Coatings Technology*. 2003;169-170: 120–123. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00183-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00183-X)
20. Lehmborg C. E. Composition and structure of thin electrodeposited zinc-nickel coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2005;192(2-3): 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.109>
21. Aaboubi O. Magnetohydrodynamic analysis of silver electrocrystallization from a nitric and tartaric solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(2): 112. <https://doi.org/10.1149/1.1635829>
22. Uhlemann M. Electrochemical deposition of Cu under superimposition of high magnetic fields. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(9): 598. <https://doi.org/10.1149/1.1782991>
23. Hajjami A. E. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007;254(2): 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.016>
24. Feng Z., Li Q., Zhang J., Tang P., Song H., An M. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. *Surface & Coatings Technology*. 2015;270: 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.020>
25. Shekhanov R. F., Gridchin, S. N., Balmosov A. V. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonium oxalate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2018;54(4): 355–362. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040079>
26. Garcia J. R., Lago D. C. B., Senna L. F. Electrodeposition of cobalt rich Zn-Co alloy coatings from citrate bath. *Materials Research*. 2014;17(4): 947–957. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000096>
27. Faid H., Mentar L., Khelladi M. R., Azizi A. Deposition potential effect on surface properties of Zn-Ni coatings. *Surface Engineering*. 2017;33(7): 529–535. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1287836>
28. Fashu S., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface & Coatings Technology*. 2014;242: 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.014>
29. Chernaya E. V., Bobrikova I. G. Zakonomernosti elektroosazhdeniya splava tsink-nikel' v ammiakatnykh elektrolitakh [Regularities of the electrodeposition of zinc-nickel alloy in ammoniacal electrolytes]. *Tekhnicheskije nauki*. 2011;5(5): 112. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/zakonomernosti-elektroosazhdeniya-splava-tsink-nikel-v-ammiakatnykh-elektrolitah> (In Russ.)
30. Nakano H., Arakawa S., Oue S., Kobayashi S. Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys from an alkaline zincate solution containing ethylenediamine. *ISIJ International*. 2013;53(10): 1864–1870. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.1864>
31. Byk T. V., Gaevskaia T. V., Tsybul'skaya L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2008;202(24): 5817–5823. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.058>

32. Conrad H. A., Corbett J. R., Golden T. D. Electrochemical deposition of  $\gamma$ -phase zinc-nickel alloys from alkaline solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012;159(1): 29–32. <https://doi.org/10.1149/2.027201jes>
33. Mosavat S. H., Bahroloroom M. E., Shariat M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*. 2011;257(20): 8311–8316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.017>
34. Muresan L. M. Zn–Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*. 2010;55(1): 37–43. Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/235654567\\_Zn-Ni\\_alloy\\_coatings\\_from\\_alkaline\\_bath\\_containing\\_triethanolamine\\_influence\\_of\\_additives](https://www.researchgate.net/publication/235654567_Zn-Ni_alloy_coatings_from_alkaline_bath_containing_triethanolamine_influence_of_additives)
35. Soares M. E., Souza C. A. C., Kuri S. E. Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. *Surface & Coatings Technology*. 2006;201(6): 2953–2959. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.006>
36. Oliveira E. M., Carlos I. A. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surface & Coatings Technology*. 2011;206(2): 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.061>
37. Oliveira E. M., Carlos I. A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009;39(10): 1849–1856. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9888-0>
38. Burlyayev D. V., Kozaderov O. A., Tinaeva A. E., Tinaeva K. E. Elektroosazhdenie tsink-nikelevykh pokrytii iz glitsin-soderzhashchego ammiachno-khloridnogo elektrolita [Electrodeposition of zinc-nickel coatings from glycine-containing ammonium chloride electrolyte]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020;56(3): 301–308. <https://doi.org/10.31857/S0044185620030079> (In Russ.)
39. Thangaraj V., Chitharanjan Hegde A. Electrodeposition and compositional behaviour of Zn–Ni alloy. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2007;14(3): 246–252. Режим доступа: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/1116>
40. Bajat J. B. Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloys. *Progress in Organic Coating*. 2004;49(3): 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.09.019>
41. Li G. Y. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath. *Surface & Coatings Technology*. 2005;191(1): 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.062>
42. Ghaziof S. Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. *Applied Surface Science*. 2014;311(30): 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.127>
43. Lotfi N., Aliofkhaezrai M., Rahmani H., Barati Darband Gh. Zinc–nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018;54: 1102–1140. [https://www.researchgate.net/publication/329246287\\_Zinc-Nickel\\_Alloy\\_Electrodeposition\\_Characterization\\_Properties\\_Multilayers\\_and\\_Composites](https://www.researchgate.net/publication/329246287_Zinc-Nickel_Alloy_Electrodeposition_Characterization_Properties_Multilayers_and_Composites)
44. Grilikhes S. Ya., Tikhonov K. I. *Elektroliticheskie i khimicheskie pokrytiya. Teoriya i praktika* [Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice.]. Leningrad: Khimiya Publ.; 1990. pp. 113–125. (In Russ.)
45. Minin I. V., Solovyeva N. D. Kinetics of zinc electroreduction from the sulfate electrolyte in the presence of surfactant additives. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013;69(1): 57–62. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-elektrovozstanovleniya-tsinka-iz-sulfatnogo-elektrolita-v-prisutstvii-dobavok-pav> (In Russ.)
46. Pchelintseva Yu. V. *Kineticheskie zakonomernosti elektroosazhdeniya tsinka iz khlorammoninogo elektrolita* [Kinetic regularities of zinc electrodeposition from chlorammonium electrolyte]. Abstract of thesis Cand. Chem. Sci. Saratovskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet; 2004. 20 p. (In Russ.)
47. Berezin N. B., Berezina T. N., Mezhevich Zh. V. Kinetika i mekhanizm vosstanovleniya kompleksov tsinka [Kinetics and mechanism of recovery of zinc complexes]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014;17(23): 374–379. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-i-mekhanizm-vosstanovleniya-kompleksov-tsinka> (In Russ.)
48. Proskurkin E. V., Popovich V. A., Moroz A. T. *Tsinkovanie: Spravochnik / pod red. E. V. Proskurkina* [Zinc plating: A Handbook, E. V. Proskurkina (ed.)]. Moscow: Metallurgiya Publ.; 1988. 528 p. (In Russ.)
49. Raeissi K., Saatchi A., Golozar M. A. Nucleation and growth of zinc electrodeposited onto electropolished and mechanically polished steel surfaces. *Transactions of the IMF*. 2003;81(6): 186–189. <https://doi.org/10.1080/00202967.2003.11871537>
50. Trejo G., Ortega R., Meas Y. Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(12): 4090–4097. <https://doi.org/10.1149/1.1838919>
51. Orinakova R., Streckova M. Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006;549(2): 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.031>

52. Orinakova R., Turonova A., Kladenkova D., Galova M. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36: 957–972. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9162-7>
53. Palomar-Pardave M., Scharifker B. R., Arce E. M., Romero-Romo M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2005;50(24): 4736–4745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
54. Hosseini M. G. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent. *Surface & Coatings Technology*. 2008;202(13): 2897–2904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.022>
55. Elkhatabi F. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;404(1): 45–53. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04359-4)
56. Elkhatabi F. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys. *Electrochimica Acta*. 1999;44(10): 1645–1653. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00286-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00286-2)
57. Abou-Krishna M. M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*. 2005;252(4): 1035–1048. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.161>
58. Abou-Krishna M. M., Rageh H. M., Matter E. A. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(15): 3739–3746. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.015>
59. Hegde A. C., Venkatakrisna K., Eliaz N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205(7): 2031–2041. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.102>
60. Tozar A., Karahan I. H., Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*. 2014;318: 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.020>
61. Damaskin B. B. *Elektrokhimiya: uchebnik dlya vuzov* [Electrochemistry: a textbook for universities]. Moscow: Khimiya Publ.; 2001. 624 p. (In Russ.)
62. Saponova L. V., Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. Kinetika elektroosazhdeniya nikelya iz kompleksnykh elektrolitov, sodержashchikh aminokisloty [Kinetics of nickel electrodeposition from complex electrolytes containing amino acids]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2013;15(4): 446–452. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/download/933/1015> (In Russ.)
63. Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. Nickel electroplating from glycine containing baths with different pH. *Protection of Metals*. 2008;44(5): 479–486. <https://doi.org/10.1134/s0033173208050123>
64. Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Duyen Vu Thi, Kotlyarova E. A., Agapov B. L. Electroplating of catalytically active nickel coatings from baths of various anionic compositions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009;45(6): 718–723. <https://doi.org/10.1134/s2070205109060148>
65. Bard A. J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. NY: John Wiley & Sons. Inc.; 2001. 833 p.
66. Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Saponova L. V. Kinetika elektroosazhdeniya nikelya iz asparaginatnykh i suksinatnykh elektrolitov [Kinetics of nickel electrodeposition from aspartate and succinate electrolytes]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2012;14(2): 175–181. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_006.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_006.pdf) (In Russ.)
67. Ghaziof S., Kilmartin P.A., Gao W. Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015;755: 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.041>
68. Ibrahim M. A. M., Al Radadi R. M. Role of glycine as a complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015;10(6): 4946–4971. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100604946.pdf>
69. Saponova L. V., Sotskaya N. V., Dolgikh O. V., Zorina A. V., Kushan E. V. Kinetika elektrokristallizatsii nikelya iz glitsinsoderzhashchikh elektrolitov [Kinetics of nickel electrocrystallization from glycine-containing electrolytes]. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2012;(2): 87–91. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2012/02/2012-02-13.pdf> (In Russ.)
70. Torabi M., Dolati A. A kinetic study on the electrodeposition of nickel nanostructure and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010;40: 1941–1947. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0170-2>
71. Basavanna S., Naik Y. A. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from acid chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009;39: 1975–1982. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9907-1>
72. Tsay P., Hu C. C. Non-anomalous codeposition of iron-nickel alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(10): 492–497. <https://doi.org/10.1149/1.1504718>
73. Basavanna S., Naik Y. A. Study of the effect of new brightener on Zn–Ni alloy electrodeposition from acid sulphate bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2011;41(5): 535–541. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0263-6>
74. Asseli R., Benaicha M., Derbal S., Allam M., Dilmi O. Electrochemical nucleation and growth of Zn–Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte.

- Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113261>
75. Li C., Li X., Wang Z., Guo H. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2015;44(7): 1561–1567. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30093-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30093-X)
76. Díaz-Morales O., Mostany J., Borrás C., Scharifker B. R. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013;17: 345–351. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1881-6>
77. Pochkina S. Yu. *Elektroosazhdenie splavov tsinka s nikel'm i kobal'tom s povyshennymi antikorroziionnymi svoystvami iz sul'fatno-glitsinatnykh elektrolitov* [Electrodeposition of zinc-nickel and cobalt alloys with enhanced anti-corrosion properties from sulfate-glycinate electrolytes] Abstract of thesis Cand. Chem. Sci. Saratov State Technical University; 2020. 20 p. (In Russ.)
78. Selvaraju V., Thangaraj V. Influence of  $\gamma$ -phase on corrosion resistance of Zn–Ni alloy electrodeposition from acetate electrolytic bath. *Materials Research Express*. 2018;5(5): 1–14. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabe64>
79. Tian W. Study on corrosion resistance of electroplating zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Interface Analysis*. 2009;41(3): 251–254. <https://doi.org/10.1002/sia.3017>
80. Abd El-Lateef H. M. Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(8): 2807–2816. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63906-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63906-1)
81. Feng Z., Ren L., Zhang J., Yang P. Effect of additives on corrosion mechanism of nanocrystalline zinc-nickel alloys in an alkaline bath. *RSC Advances*. 2016;6(91): 1–47. <https://doi.org/10.1039/C6RA18476F>
82. Gavrila M. Corrosion behavior of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface & Coatings Technology*. 2000;123(2-3): 164–172. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00455-7)
83. Soleimangoli F., Hosseini S. A., Davoodi A., Mokhtari A., Alishahi M. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni–Zn coatings with hierarchical nano/microstructure. *Surface & Coatings Technology*. 2020;394: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125825>
84. Baldwin K. R. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion Science*. 1993;35(5-8): 1267–1272. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90347-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90347-J)
85. Rahsepar M. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. 2009;51(11): 2537–2543. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.030>
86. Rashmi D, Pavithra G. P., Praveen B. M., Devapal D. Electrodeposition of Zn–Ni monolithic coatings, characterization, and corrosion analysis. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2020;20(5-8): 513–522. <https://doi.org/10.1007/s11668-020-00848-3>
87. Exbrayat L., Rébéré C., Ndong Eyame R., Steyer P., Creus J. Corrosion behavior in saline solution of pulsed-electrodeposited zinc-nickel-ceria nanocomposite coatings. *Materials and Corrosion*. 2017;68(10): 1129–1142. <https://doi.org/10.1002/maco.201709419>
88. Fashu S., Gu C., Zhang J., Huang M., Wang X., Tu J. Effect of EDTA and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  additives on electrodeposition of Zn–Ni films from choline chloride-based ionic liquid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(6): 2054–2064. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63815-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63815-8)
89. Beheshti M., Ismail M. C., Kakooei S., Shahrestani S., Mohan G., Zabihiazadboni M. Influence of deposition temperature on the corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2018;49(4): 472–482. <https://doi.org/10.1002/mawe.201700284>
90. Feng Z., Li D., Wang L., Sun Q., Lu P., Xing P., An M. Theoretical and experimental studies of 2,2-bipyridine for nanocrystalline zinc-nickel deposition. *Ionics*. 2019;25: 1857–1867. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2786-x>
91. Stein M., Ovens S. P., Pickers H. W., Weil K. G. Dealloying studies with electrodeposited zinc-nickel alloy films. *Electrochimica Acta*. 1998;43(1-2): 223–226. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00228-4)
92. Ivaskevicius E., Selskis A., Sudavicius A., Ramanauskas R. Dealloying of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Chemija*. 2001;12(3): 204–209. Режим доступа: <http://www.elibrary.lt/resursai/LMA/Chemija/C-204.pdf>
93. Ding Y., Zhang J. *Nanoporous metals for advanced energy technologies*. Moosseedorf: Springer International Publishing Switzerland; 2016. 223 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29749-1>
94. El-Sayed A.-R., Mohran H. S., Abd El-Lateef H. M. Role of nickel alloying on anodic dissolution behavior of zinc in 3.5% NaCl solution. Part II: Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(9): 3152–3164. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63946-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63946-2)
95. Badaway W. A., Ismaila K. M., Fathib A. M. Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions. *Electrochimica Acta*. 2005;50(18): 3603–3608. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.030>
96. Kozaderov O., Światowska J., Dragoe D., Volovitch P. Effect of Cr(III) passivation layer on surface modifications of zinc-nickel coatings in chloride solu-

tions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2021;25(4): 1161–1173. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04898-x>

97. Marygina Yu. I., Kaluzhina S. A., Protasova I. V. Phase composition and morphology of Ni, Zn-alloy surface, electrodeposited from sulfate-ammonium solution *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2018;20(1): 93–101. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/481> (In Russ., abstract in Eng.)

98. Rouya E., Mallett J. J., Salvi P., Villa M., Begley M., Kelly R. G., Reed M., Zangari G. Nanoporous nickel by electrochemical dealloying. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 2010;35(1): 23–26. <https://doi.org/10.14723/tmrj.35.23>

99. McCue I., Benn E., Gaskey B., Erlebacher J. Dealloying and dealloyed materials. *The Annual Review of Materials Research*. 2016;46(1): 263–284. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031739>

100. Gopal F., Faraji M. Fabrication of nanoporous nickel oxide by de-zincification of Zn–Ni/(TiO<sub>2</sub>-nanotubes) for use in electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2013;100: 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.155>

101. Balej J., Divisek J., Schmitz H., Mergel J. Preparation and properties of Raney nickel electrodes on Ni–Zn base for H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution from alkaline solutions. Part II: Leaching (activation) of the Ni–Zn electrodeposits in concentrated KOH solutions and H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> overvoltage on activated Ni–Zn Raney electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22: 711–716. Режим доступа: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF01027498.pdf>

102. Katagiri A., Nakata M. Preparation of a high surface area nickel electrode by alloying and dealloying in a ZnCl<sub>2</sub>-NaCl Melt. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(9): 585–590. <https://doi.org/10.1149/1.1595662>

103. Wang T., Ren D., Huo Z., Song Z., Jin F., Chen M. Nanoporous nickel catalyst for selective hydrogenation of carbonates into formic acid in water. *Green Chemistry*. 2016;19(3): 1–7. <https://doi.org/10.1039/C6GC02866G>

104. Zuo L., Li R., Jin Y., Xu H., Zhang T. Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel by dealloying Mg–Ni–Y metallic glasses in citric acid solutions for high-performance energy storage. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164(2): 348–354. <https://doi.org/10.1149/2.1131702jes>

105. Gan Y. X., Zhang Y., Gan J. B. Nanoporous metals processed by dealloying and their applications. *AIMS Materials Science*. 2018;5(6): 1141–1183. <https://doi.org/10.3934/matrics.2018.6.1141>

106. Luo X. K., Li R., Huang L., Zhang T. Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses. *Corrosion Science*. 2013;67: 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.010>

107. Hosseini M. G. Preparation, characterization, and application of alkaline leached Ni/Zn–Ni binary coatings for electro-oxidation of methanol in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2012;42(3): 153–162. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0382-8>

108. Cai J. Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(2): 934–941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.084>

109. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Perez-Herranz V. Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni–Co/Zn stainless steel based electrodeposits. *Electrochimica Acta*. 2011;56(3): 1308–1315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.093>

110. Singh H., Yadav R., Farooqui S. A., Dudnyk O., Sinha A. K. Nanoporous nickel oxide catalyst with uniform Ni dispersion for enhanced hydrogen production from organic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(36): 19573–19584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.203>

111. Gao Y., Ding Y. Nanoporous metals for heterogeneous catalysis: following the success of Raney nickel. *Chemistry—A European Journal*. 2020;26(41): 8845–8856. <https://doi.org/10.1002/chem.202000471>

### Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., проректор по науке и инновациям, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Бурляев Дмитрий Викторович, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dimn0@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3826-686X>.

Волович Полина, профессор, PSL University, CNRS-Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France; e-mail: polina.volovitch@chimieparistech.psl.eu. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5729-9830>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 30.01.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.