

## Новые возможности применения порфиринов. Гальванические покрытия

О. А. Голубчиков,<sup>@</sup> А. В. Ларионов, А. В. Балмасов, А. С. Семейкин

Посвящается член-корреспонденту РАН О. И. Койфману по случаю его юбилея

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклов, 153000 Иваново, Россия

<sup>@E-mail:</sup> golubch@isuct.ru

*Нами впервые установлено, что макрогетероциклические соединения такие, как порфирины, фталоцианины и их координационные соединения, введенные в стандартные электролиты никелирования и гальванического осаждения сплавов Ni-Co и Ni-Fe, существенным образом улучшают качество покрытий. Крайне малые добавки (0,5-50 мг/л) макрогетероциклов в 2-2,5 раза снижают уровень шероховатости покрытий, увеличивают их однородность, микротвердость, многократно снижают пористость и внутренние напряжения. Рассеивающая способность электролитов увеличивается в среднем в 2 раза. 5,10,15,20-Тетра(пиридил-4')порфин, дейтеропорфирин-IX, 5,10,15,20-тетракис(N-метилпиридил-4')порфин тетратозилат и тетра-4-сульфопталоцианин являются блестящими добавками. Введение их в состав электролитов обеспечивает увеличение отражательной способности покрытия до 80 %.*

**Ключевые слова:** Жидкофазные материалы, макрогетероциклические соединения, порфирины, фталоцианины, электролиты гальванических покрытий.

## New Possibilities of the Porphyrin Application. Galvanic Covers

Oleg A. Golubchikov,<sup>@</sup> Alexei V. Larionov, Anatoli V. Balmasov,  
and Alexandr S. Semeikin

Dedicated to the Corresponding member of RAS Oscar I. Koifman on the occasion of his anniversary

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macroheterocycles, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>@Corresponding author E-mail:</sup> golubch@isuct.ru

*Influence of introducing small amounts of macroheterocyclic compounds, such as porphyrins, their coordination compounds and phthalocyanines to the electrolytes of galvanic nickel plating and sedimentation of Ni-Co and Ni-Fe alloys to galvanic cover properties has been studied for the first time. 5,10,15,20-Tetra(pyridyl-4')porphine (H<sub>2</sub>P1) having basic substituents at the macrocycle periphery, deuteroporphyrin-IX (H<sub>2</sub>P2) with acidic carboxylic groups, 5,10,15,20-tetrakis(N-methylpyridyl-4')porphine tetratosylate (H<sub>2</sub>P3) and tetra-4-sulfophthalocyanine (H<sub>2</sub>P4) with positively and negatively charged groups of neutral character have been used as tetrapyrrolic compounds. Influence of additives of nickel and cobalt complexes NiP1, NiP3, CoP4, NiP4 and cobalt complex of 4,4'-disulfophthalocyanine (CoP5) on galvanic covers properties has been studied as well. According to atomic-force microscopy data extremely small additions of porphyrins and metalloporphyrins (0.5-5 mg/L) and phthalocyanines (5-50 mg/L) reduce in 2-2.5 times the crystallites size on the cover surface and increase the uniformity of their placement. Thus the level of a roughness decreases in 2-3 times. Microhardness of the covers increases by 20%, microporosity decreases in 6-10 times. Changing of the morphology of the cover surface is obviously caused by high adsorption activity of the macroheterocyclic compounds which block the growing nickel and alloys crystals. This is resulted in growth of cathode*

polarization by 100-300 mV in the dependence of the additive's nature. Under the influence of additives of  $H_2P1$ ,  $H_2P2$  and  $H_2P3$  the polarization curves of sedimentation of nickel and it allows go with high inclination that promotes increasing the electrolytes disseminating ability on average twice.  $H_2P1$ ,  $H_2P2$  and  $H_2P3$  are the gloss forming additives. Their introduction to the electrolytes composition provides increase of the covers reflective ability up to 80%. The gloss forming effect appears at porphyrin concentration 0.5 mg/L ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$  mol/L). It is important that with increase of the cover thickness from 3 to 10  $\mu\text{m}$  the gloss level does not change practically.  $H_2P4$  in essentially higher concentrations (5-50 mg/L) shows only small gloss forming effect. It is obviously conditioned by its negative charge which does not promote the tetraanion adsorption on the cathode surface. Blocking the coordination centers of porphyrins and phthalocyanines liquidates the gloss forming effect. The internal tension of the nickel cover when going from the standard electrolyte to that modified with  $H_2P3$  decreases from 3390 to 1470 MPa; for Ni-Co allow – from 5310 to 110, Ni-Fe allow – from 4260 to 1100.

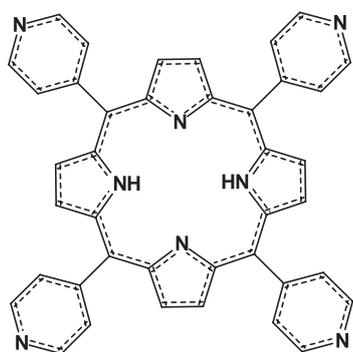
**Keywords:** Liquid-phase materials, macroheterocyclic compounds, porphyrins, phthalocyanines, electrolytes for galvanic covers.

## Введение

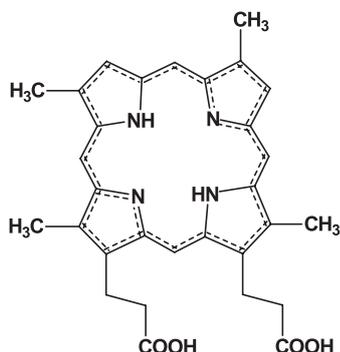
Электрохимическое осаждение никеля<sup>[1,2]</sup> и его сплавов с кобальтом и железом<sup>[3-9]</sup> широко используется в гальванотехнике. Оно применяется для повышения коррозионной стойкости деталей, упрочнения их поверхности и в декоративных целях при получении блестящих покрытий.<sup>[10-13]</sup> В качестве блескообразующих добавок ранее использовали органические соединения самых разных классов, для которых общим свойством, по-видимому, является высокая адсорбци-

онная активность. Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения (МГЦС) в качестве блескообразователей до настоящего времени не испытывались, несмотря на их высокую склонность адсорбироваться на материалах различных типов.<sup>[14]</sup>

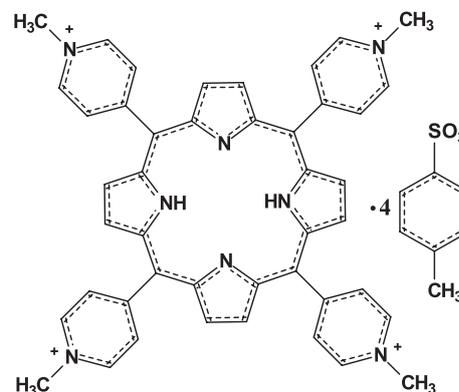
В данной работе исследовано влияние введения малых добавок некоторых порфиринов, их координационных соединений и фталоцианинов в электролиты гальванического никелирования и осаждения сплавов Ni-Co и Ni-Fe на свойства гальванических покрытий. В качестве тетрапиррольных соединений использовали



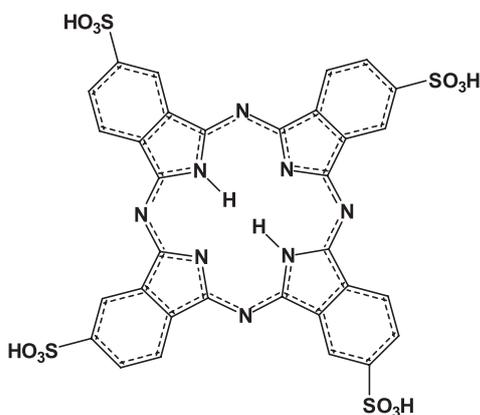
5,10,15,20-Тетра(пиридил-4')порфин ( $H_2P1$ )



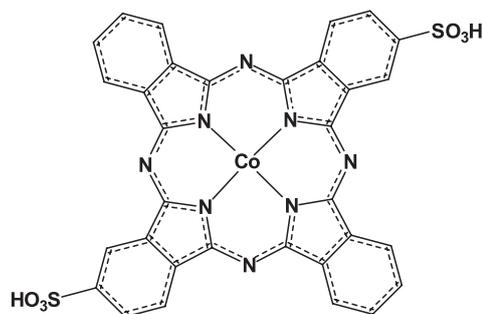
Дейтеропорфирин-IX ( $H_2P2$ )



5,10,15,20-Тетракис(N-метилпиридил-4') порфин тетраозилат ( $H_2P3$ )



Тетра-4-сульфофталоцианин ( $H_2P4$ )



Кобальтовый комплекс 4,4'- дисульфопфталоцианина ( $H_2P5$ )

5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфин ( $H_2P1$ ), имеющий на периферии макроцикла заместители основного характера, дейтеропорфирин ( $H_2P2$ ), у которого имеются кислотные карбоксильные группы, 5,10,15,20-тетра-кис(*N*-метилпиридил-4')порфин тетратозилат ( $H_2P3$ ), тетра-4-сульфофталоцианин ( $H_2P4$ ), у которых на периферии расположены положительно и отрицательно заряженные группы нейтрального характера в отношении кислотно-основных взаимодействий. Исследовано также влияние добавок никелевых и кобальтовых комплексов  $NiP1$ ,  $NiP3$ ,  $CoP4$ ,  $NiP4$  и кобальтового комплекса 4,4'-дисульфофталоцианина ( $CoP5$ ) на качество гальванических покрытий.

## Экспериментальная часть

Никелевый и магниевый комплексы получали по усовершенствованной методике.<sup>[15]</sup>

*Никелевый комплекс тетра-4-сульфофталоцианина* ( $NiP4$ ) получали темплатным синтезом при взаимодействии 3,0 г (10 ммоль) триаммонийной соли 4-сульфоталеовой кислоты, 0,04 г (0,037 ммоль) молибдата аммония и 0,528 г (3,0 ммоль) ацетата никеля при температуре 180-185 °С в течение 5 ч. Реакционную массу тщательно растирали и растворяли в воде. Фильтрат упаривали и обрабатывали концентрированной соляной кислотой до бесцветного фильтрата. Осадок сушили под вакуумом при температуре 70-75 °С. Выход - 1,42 г (54 %). Вычислено для  $C_{32}N_8H_{16}S_4O_{12}Ni$ , %: С, 43,14; N, 12,58; H, 2,02; S, 14,38; O, 21,57. Найдено, %: С, 43,22; N, 12,55; H, 2,00; S, 14,25; O, 21,60. ЭСП (ДМФА)  $\lambda_{max}$  нм: 671, 604.

*Тетра-4-сульфофталоцианин* ( $H_2P4$ ) получали темплатным синтезом при взаимодействии 3,0 г (10 ммоль) триаммонийной соли 4-сульфоталеовой кислоты, 4,03 г (67,2 ммоль) мочевины, 0,33 г (6,2 ммоль) хлорида аммония, 0,04 г (0,02 ммоль) молибдата аммония и 0,64 г (3,0 ммоль) тетрагидрата ацетата магния при температуре 180-185 °С в течение 5 часов. Реакционную массу растворяли в воде и отфильтровывали. Фильтрат упаривали и обрабатывали концентрированной соляной кислотой до бесцветного фильтрата. Осадок сушили под вакуумом при температуре 70-75 °С, растворяли в воде и подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (элюент дистиллированная вода). Водный раствор упаривали и сушили под вакуумом при 80 °С. Выход - 0,86 г (41 %). Вычислено для  $C_{32}N_8H_{18}S_4O_{12}$ , %: С 45,50; N 13,27; H 1,90; S 15,17; O 22,75. Найдено, %: С 45,55; N 13,20; H 2,00; S 15,25; O 22,60. ЭСП (ДМФА)  $\lambda_{max}$  нм: 680, 640, 608.

В работе также использовали техническую дисульфокислоту фталоцианината кобальта ( $CoP5$ ) производства ОАО «Заволжский химический завод им. М. В. Фрунзе», которую очищали экстракцией примесей ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6 ч.

*Дейтеропорфирин-IX диметилловый эфир* ( $H_2P6$ ).<sup>[16]</sup> 10 г гемина растирали с 30 г резорцина, смесь помещали в колбу и сплавляли при температуре 150-180 °С в течение 45 мин. После охлаждения плав экстрагировали эфиром. Твердый остаток дейтерогемина высушивали и суспендировали с 15 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  при перемешивании в смеси 300 мл метанола и 300 мл хлороформа. К суспензии прибавляли 70 мл хлористого ацетила таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 25 °С. После добавления хлористого ацетила смесь выдерживали при перемешивании еще 2 ч. Содержимое фильтровали для удаления непрореагировавшего гемина и сульфата железа. Фильтрат разбавляли хлороформом (200 мл) и промывали в делительной воронке водой, слабым раствором аммиака и снова водой. Хлороформный рас-

твор порфирина упаривали и хроматографировали на оксиде алюминия IV степени активности по Брокману, используя в качестве элюента смесь хлороформ – метанол (20:1). Элюат упаривали до минимального объема и порфирин высаживали гексаном. Выход – 5,8 г (70 %).  $R_f = 0,37$  (хлороформ-метанол, 40:1). ЭСП (этанол)  $\lambda_{max}$  нм (lg  $\epsilon$ ): 620 (3,66); 566 (3,83); 528 (3,95); 496 (4,18); 395 (5,30).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ , вн. ст. ТМС,)  $\delta$  м.д.: 10,06 s, 10,04 s, 9,99 s (1H, 2H, 1H, *ms*-CH), 9,07 s (2H, 2,4-H); 4,41 t (4H,  $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3,74 s, 3,70 s, 3,71 s (6H, 3H, 3H, 1,3,5,8- $CH_3$ ); 3,62 s (6H,  $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3,30 m (4H,  $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); -3,98 bs (2H, NH).

*Дейтеропорфирин-IX* ( $H_2P2$ ). 2,0 г  $H_2P6$  кипятили 3 ч с раствором 2,0 г гидроксида калия в смеси 20 мл воды и 100 мл метанола, затем смесь разбавляли 150 мл воды и подкисляли соляной кислотой. Осадок  $H_2P2$  отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при 70 °С. Выход – 1,8 г (95%). ЭСП (2% гидроксида калия в воде)  $\lambda_{max}$  нм (lg  $\epsilon$ ): 620 (3,45); 568 (3,62); 535 (3,69); 503 (3,84); 396 (4,64).

*5,10,15,20-Тетра(пиридил-4')порфин* ( $H_2P1$ ). При кипении к 500 мл пропионовой кислоты постепенно добавляли смесь 10 мл (0,144 моль) пиррола и 13,7 мл (0,144 моль) 4-пиридинкарбокс-альдегида далее смесь кипятили 1,5 ч и охлаждали. Отгоняли пропионовую кислоту под вакуумом водоструйного насоса на водяной бане. Остаток разбавляли 300 мл метанола и 30 мл концентрированного раствора аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали, затем экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом и хлороформный раствор хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману. Элюат упаривали до минимального объема, осаждали порфирин метанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали при 80 °С на воздухе. Выход – 2,6 г. Остаток в гильзе аппарата Сокслета растворяли в разбавленной соляной кислоте (700 мл воды 20 мл конц. соляной кислоты) и осаждали порфирин концентрированным раствором аммиака (20 мл), затем отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при 80 °С. Выход – 3,5 г. Суммарный выход – 6,1 г (27,6 %).  $R_f = 0,80$  (хлороформ-метанол, 5:1). ЭСП (хлороформ)  $\lambda_{max}$  нм (lg  $\epsilon$ ): 643 (3,43); 589 (3,82); 546 (3,79); 514 (4,30); 417 (5,62).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ , вн. ст. ТМС)  $\delta$  м.д.: 9,08 d (8H, 3',5'-H); 8,87 s (8H,  $\beta$ -H); 8,18 d (2',6'-H); -2,92 s (2H, NH).

*Никель(II)-5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфин* ( $NiP1$ ). 0,3 г (0,48 ммоль) 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфина вносили в раствор 0,5 г (2,0 ммоль) ацетата никеля тетрагидрата в 100 мл уксусной кислоты при кипении. Смесь дополнительно кипятили 1 ч, осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при 70 °С. Выход – 0,3 г (93 %). ЭСП (хлороформ)  $\lambda_{max}$  нм (lg  $\epsilon$ ): 562 (4,01); 416 (5,08).

*5,10,15,20-Тетракис(N-метилпиридил-4')порфинтетратозилат* ( $H_2P3$ ). Кипятили раствор 0,5 г (0,8 ммоль) 5,10,15,20-тетракис(пиридил-4')порфина и 2,0 г (10,7 ммоль) метилового эфира *n*-толуолсульфонокислоты в 25,0 мл безводного ДМФА 1 ч, смесь охлаждали, разбавляли 25,0 мл бензола, осадок отфильтровывали, промывали бензолом и высушивали при 70 °С на воздухе. Выход – 1,02 г (93,5 %). ЭСП (вода)  $\lambda_{max}$  нм (lg  $\epsilon$ ): 630 (3,69); 586 (3,98); 550 (3,94); 519 (4,24); 423 (5,36).

*Комплекс никеля 5,10,15,20-тетракис(N-метилпиридил-4')порфина тетратозилата* ( $NiP3$ ) получали при добавлении к водному раствору порфирина свежеприготовленного малорастворимого гидроксида никеля (растворимость в воде  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  % по массе) в соотношении 1:100. Смесь перемешивали магнитной мешалкой в колбе при 50 °С в течение 8 ч. Образование металлопорфирина контролировали спектрофотометрическим методом. Очистку производили двукратным фильтрованием раствора, затем комплекс переосаждали бензолом. Полученный осадок промывали ацетоном и высушивали при 75 °С.

При получении никелевых покрытий использовали базовый стандартный сульфатный электролит состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 250 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л,  $\text{NaCl}$  – 10 г/л. Никелирование проводили при 20 °С и плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Толщину покрытия ( $l$ ) варьировали в интервале от 3 до 20 мкм путем изменения продолжительности осаждения.

В качестве модифицирующих добавок применяли МГЦС в количестве от 0,1 до 50 мг/л.  $\text{H}_2\text{P1}$  и  $\text{NiP1}$  предварительно растворяли в 5 %-ном растворе серной кислоты,  $\text{H}_2\text{P2}$  – в 5 %-ном растворе гидроксида натрия,  $\text{H}_2\text{P3}$ ,  $\text{NiP3}$ ,  $\text{H}_2\text{P4}$ ,  $\text{NiP4}$ ,  $\text{CoP4}$  и  $\text{CoP5}$  – в дистиллированной воде. Предварительно готовили исходные растворы с концентрацией порфиринов 1 мг/мл и фталоцианинов 10 мг/мл. Далее эти растворы добавляли к стандартному электролиту порциями по 0,1–0,5 мл с помощью микробюретки. Состояние МГЦС в растворе электролита контролировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800. При этом в качестве раствора сравнения использовали стандартный электролит никелирования.

Для осаждения сплава никель-кобальт в качестве стандартного использовали электролит состава  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 300 г/л,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 12 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 25 г/л,  $\text{NaCl}$  – 6 г/л. В состав этого электролита дополнительно вводили от 1 до 5 мг/л  $\text{H}_2\text{P3}$  или  $\text{NiP3}$ . Электролиз проводили при 25 °С и плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Содержание кобальта в покрытиях определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии; оно составило  $11,3 \pm 1,3$  %.

Для осаждения сплава никель-железо в качестве стандартного использовали электролит состава  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 125 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 20 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 25 г/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 20 г/л. В состав этого электролита дополнительно вводили от 1 до 5 мг/л  $\text{H}_2\text{P3}$  или  $\text{NiP3}$ . Электролиз проводили при 50 °С и плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>. Содержание железа в покрытиях определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии; оно составило  $12,6 \pm 1,3$  %.

В качестве катода использовали пластину из стали 08 кп размером 0,2×25×70 мм, жестко закрепленную в центре ячейке. По обе стороны от катода на расстоянии 30 мм находились растворимые никелевые аноды размером 40×60 мм каждый. Рабочая поверхность катода составила 0,18 дм<sup>2</sup>, анодов 0,36 дм<sup>2</sup>. Источником постоянного тока служил лабораторный стабилизированный источник питания ЛИПС-35.

Время нанесения покрытия рассчитывали по формуле:

$$t = 6 \cdot 10^4 \cdot m \cdot p / (i \cdot O \cdot K_3),$$

где  $m$  – толщина покрытия, мм,  $p$  – плотность металла покрытия, г/см<sup>3</sup>,  $i$  – средняя плотность тока, А/дм<sup>2</sup>,  $O$  – выход металла по току, %,  $K_3$  – электрохимический эквивалент, г/(А·ч).

Непосредственно перед каждым опытом ячейку тщательно промывали дистиллированной водой и рабочим раствором электролита. Аноды зачищали наждачной бумагой, промывали водой, травили в 10% растворе серной кислоты. Перед погружением в ячейку аноды промывали дистиллированной водой и протирали фильтровальной бумагой. Катод обезжиривали в растворе химического обезжиривания в течение 15 мин при температуре 50 °С, промывали теплой и холодной водой. Затем активировали 5% раствором серной кислоты в течение 30 секунд, промывали дистиллированной водой.

Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1. В качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Текущие значение тока и потенциала регистрировали потенциометром ПДА-1. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измеренные значения потенциалов затем пересчитывали относительно нормального водородного электрода. Для уменьшения омической ошибки потенциала анода под током использовали капилляр Луггина, кото-

рый подводили к рабочему электроду на расстояние, равное внешнему диаметру капилляра (100 мкм). Контроль расстояния между капилляром и исследуемой поверхностью осуществляли с помощью отсчетного микроскопа МПБ-2.

Рельеф поверхности покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver 47Pro фирмы NT-MDT.

В качестве меры шероховатости поверхности использовали среднее арифметическое отклонение профиля  $R_a$ , которое измеряли с помощью профилометра модели 170622.

Отражательную способность измеряли с помощью блескомера ФБ-2.

Для определения рассеивающей способности электролита и интервала плотностей тока, при которых получают блестящие покрытия, использовали угловую ячейку Хулла.<sup>[1]</sup>

Для измерения внутренних напряжений применяли метод деформации гибкого катода.<sup>[1]</sup>

Микротвердость покрытий измеряли микротвердомером ПМТ-3.

## Обсуждение результатов

Растворенные в электролите никелирования порфирины, в принципе, могут вступать в реакцию комплексообразования. Однако, судя по спектрам поглощения, этого не происходит. По крайней мере, в течение месяца ЭСП растворов порфиринов в электролите остаются четырехполосными. В качестве типичного примера на Рисунке 1 показаны ЭСП  $\text{H}_2\text{P2}$ , растворенного в ДМФА и в электролите никелирования через месяц после приготовления. В последнем случае для исключения фонового поглощения сульфата никеля в качестве раствора сравнения использован электролит никелирования.

Уместно отметить, что кипячение  $\text{H}_2\text{P2}$  со 100-кратным избытком ацетата никеля в ДМФА в течение 2-х суток не приводит к образованию  $\text{NiP2}$ .

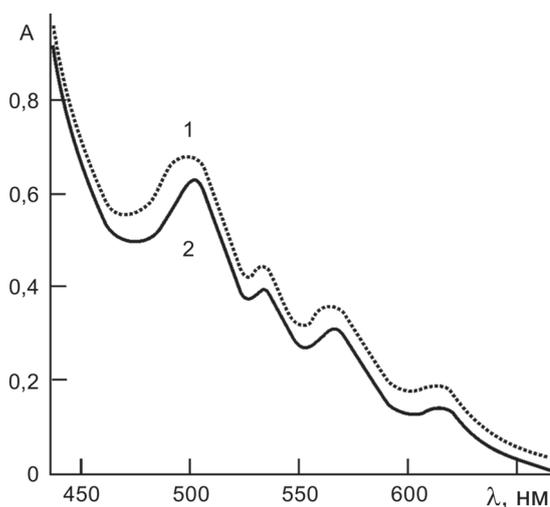


Рисунок 1. ЭСП дейтеропорфирина в электролите никелирования (1) и в ДМФА (2).

Следует отметить, что по сравнению с растворами в ДМФА, в электролите никелирования полосы поглощения  $\text{H}_2\text{P1}$ ,  $\text{H}_2\text{P2}$  и  $\text{H}_2\text{P4}$  уширены и смещены гипсохромно, очевидно, вследствие ассоциации порфиринов

и фталоцианина. Это подтверждается также тем, что из растворов  $H_2P1$  и  $H_2P2$  в электролите с концентрацией 5 мг/л через два месяца хранения выпадают осадки порфиринов. Растворы  $H_2P1$  и  $H_2P2$  с концентрацией 0,5 мг/л стабильны, по крайней мере, в течение 3-х месяцев.

Существенно, что характеристики никелевых покрытий, полученных из электролитов, хранившихся в течение месяца, остаются такими же, как из свежеприготовленных.

В Таблице 1 представлены режимы электролиза и результаты электрокристаллизации никелевых покрытий.

Первоначально эффект блескообразования был обнаружен на примере  $H_2P2$ . Это соединение имеет несколько реакционных центров, которые могут быть ответственны за эффект блескообразования: 1) развитая ароматическая  $\pi$ -электронная система, 2) реакционный центр  $H_2N_4$ , 3) две удаленные от ядра молекулы карбоксильные группы. При величине  $pH$  сульфатного электролита никелирования 4,5-5,0 примерно половина карбоксильных групп порфирина ионизирована. Таким образом, в растворе имеются частицы и нейтрального и анионного типа, соответственно обладающие и кислотными и основными свойствами.

Для ответа на вопрос, что в структуре МГЦС является определяющим, в качестве блескообразователей были исследованы  $H_2P1$ , который в растворе электролита никелирования существует в нейтральной молекулярной форме, тетракацион  $H_2P3$  и тетраанион  $H_2P4$ . Данные Таблицы 1 показывают, что все эти соединения обеспечивают эффект блескообразования.

По сравнению с порфиринами, фталоцианин  $H_2P4$  имеет существенно более развитую ароматическую

$\pi$ -систему, однако даже при увеличении его концентрации в электролите на два порядка, до 50 мг/л как блескообразователь он значительно уступает порфиринам. Вероятно, это обусловлено его четырехкратным отрицательным зарядом, не благоприятствующим адсорбции на катоде. Следует отметить, что отражательная способность покрытий, полученных из электролитов с добавками  $H_2P4$ , существенно ниже, чем из широко используемых сульфатных электролитов, содержащих в качестве блескообразователей комбинацию из 1,4-бутиндиола (0,2-0,5 г/л) и сахараина (0,7-1,2 г/л). Вместе с тем, электролиты, содержащие  $H_2P1$ ,  $H_2P2$  и  $H_2P3$ , позволяют получить покрытия по качеству незначительно уступающие покрытиям, полученных из электролитов с добавками бутиндиола и сахараина.

Данные Таблицы 1 показывают, что блокировка реакционного центра при переходе от МГЦС-лигандов к их координационным соединениям, приводит к полной потере эффекта блескообразования. Это в равной мере проявляется и на примере координационно насыщенных комплексов никеля, и на примере комплексов кобальта, которые склонны аксиально координировать дополнительные лиганды, в данном случае воду и/или дигидроборат. Таким образом, принципиальное значение для проявления эффекта блескообразования имеет наличие свободного реакционного центра  $H_2N_4$ .

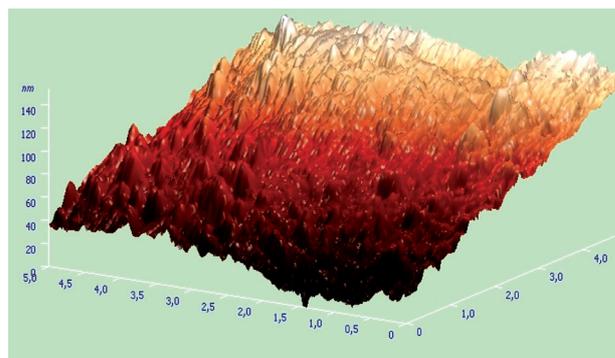
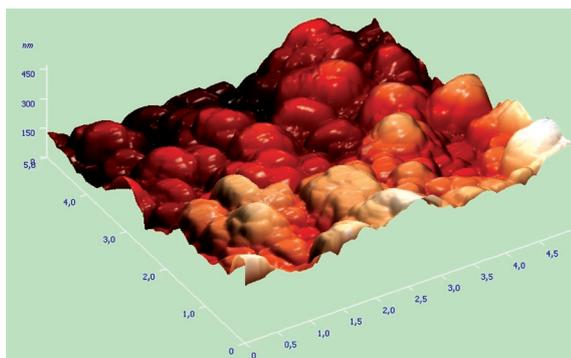
С уменьшением концентрации лигандов МГЦС уровень блеска покрытия падает, но даже при крайне низком содержании  $H_2P1$ ,  $H_2P2$  и  $H_2P3$  он остается вполне приемлемым.

Казалось очевидным, что эффект блескообразования связан с изменением морфологии гальванического покрытия. Действительно, под влиянием добавок лиган-

**Таблица 1.** Зависимость шероховатости ( $R_a$ ) и отражательной способности (ОС) покрытия от состава электролитов никелирования.<sup>a</sup>

| МГЦС    | $c$ , мг/л | $R_a$ , нм | ОС, % | МГЦС | $c$ , мг/л | $R_a$ , нм | ОС, % |
|---------|------------|------------|-------|------|------------|------------|-------|
| —       | —          | 280        | 32    |      |            |            |       |
| $H_2P1$ | 0,1        | 135        | 78    | NiP1 | 1,0        | 125        |       |
|         | 0,3        | 138        | 80    |      | 2,0        | 133        | 34    |
|         | 1,0        | 140        | 79    | NiP2 | 5,0        | 132        |       |
|         | 2,0        | 138        | 81    |      | 1,0        | 132        |       |
|         | 5,0        | 140        | 82    |      | 3,0        | 130        | 32    |
| $H_2P2$ | 0,1        | 115        | 74    | NiP3 | 5,0        | 128        |       |
|         | 0,5        | 122        | 78    |      | 1,0        | 120        |       |
|         | 1,0        | 120        | 78    |      | 3,0        | 125        | 32    |
|         | 2,0        | 118        | 76    | NiP4 | 5,0        | 130        |       |
|         | 5,0        | 123        | 82    |      | 10         | 136        | 34    |
| $H_2P3$ | 0,5        | 118        | 76    | CoP4 | 20         | 140        | 38    |
|         | 1,0        | 120        | 77    |      | 50         | 138        | 38    |
|         | 2,0        | 120        | 81    |      | 10         | 128        | 32    |
|         | 5,0        | 122        | 83    |      | 20         | 132        | 34    |
|         | 5,0        | 120        | 50    |      | 50         | 130        | 30    |
| $H_2P4$ | 10         | 110        | 54    | CoP5 | 10         | 117        |       |
|         | 20         | 125        | 61    |      | 20         | 120        | 31    |
|         | 50         | 123        | 65    |      | 50         | 125        |       |
|         |            |            |       |      |            |            |       |

<sup>a</sup>Толщина покрытия 3 мкм; погрешность определения  $R_a \pm 10\%$ , погрешность определения ОС  $\pm 10\%$ .



**Рисунок 2.** Трехмерное изображение поверхности никелевого покрытия толщиной 6 мкм полученного из стандартного электролита (А) и электролита с добавкой 0,5 мг/л  $H_2P1$  (Б).

дов МГЦС размеры кристаллитов никеля уменьшаются в 2-3 раза. В качестве типичного примера на Рисунке 2 представлены трехмерные изображения поверхности никелевых покрытий, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

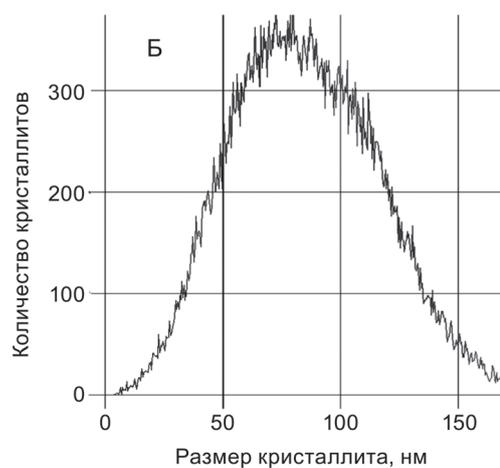
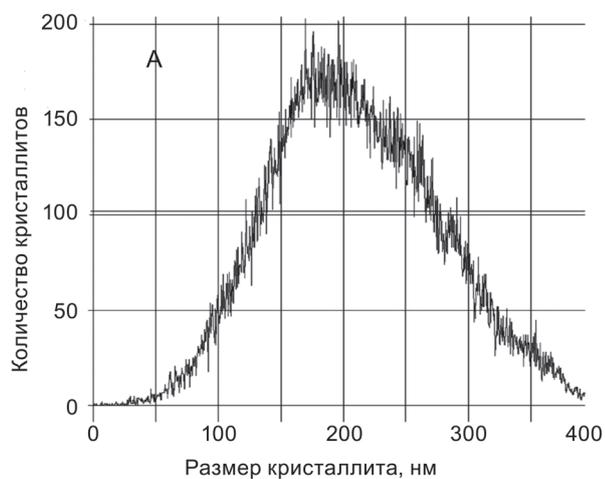
Наряду с уменьшением размеров кристаллитов никеля добавки порфиринов и фталоцианина способствуют повышению однородности покрытия, что подтверждается данными АСМ. В качестве характерного примера на Рисунке 3 показано изменение распределения кристаллитов никеля по размерам в результате введения в состав электролита 0,5 мг/л  $H_2P3$ .

Вместе с тем, исследование методом АСМ морфологии поверхности покрытий, полученных из растворов электролитов, содержащих добавки никелевых и кобальтовых комплексов МГЦС, привело к следующему результату. При явном уменьшении размеров кристаллитов и повышении однородности покрытий уровень блеска оказался таким же, как у исходного базового электролита. В Таблице 1 приведены данные, которые показывают, что 2-3-кратное снижение шероховатости покрытий ( $R_a$ ) под влиянием комплексов МГЦС не влияет на их отражательную способность. Причины этого требуют дополнительных исследований.

В Таблице 2 приведены данные о влиянии толщины никелевого покрытия на его шероховатость и отражательную способность. Исследование выполнено на примере электролита, содержащего добавки  $H_2P4$ .

Представленные данные свидетельствуют о том, что увеличение толщины покрытий, полученных из стандартного электролита никелирования, ведет к небольшому увеличению шероховатости и резко снижает отражательную способность. Характеристики покрытий, полученных из электролитов, содержащих  $H_2P4$ , в пределах погрешности определения, практически, не зависят от толщины покрытия. С ростом толщины покрытий, полученных из электролитов, содержащих  $NiP4$ ,  $CoP4$  и  $CoP5$ , шероховатость покрытий увеличивается незначительно, но резко падает отражательная способность.

Изменение морфологии поверхности покрытия, очевидно, обусловлено высокой адсорбционной активностью МГЦС, которые блокируют растущие кристаллиты никеля, что должно сопровождаться ростом катодной поляризации. Представленные на Рисунке 4 поляризационные кривые показывают, что в электролите, содержащем 1 мг/л  $H_2P2$ , электрокристаллизация никеля сопровождается увеличением перенапряжения на 100 мВ, а в



**Рисунок 3.** Распределение кристаллитов никеля по размерам для покрытий толщиной 6 мкм, полученных из стандартного электролита (А) и электролита с добавкой 0,5 мг/л  $H_2P3$  (Б).

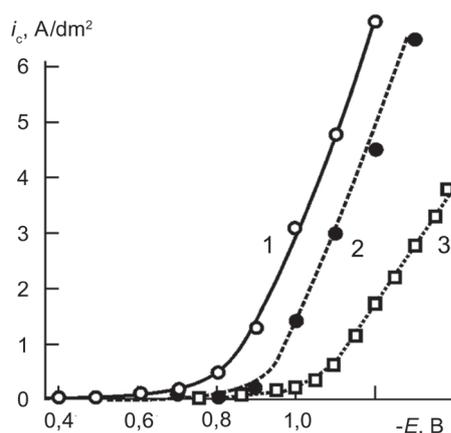
**Таблица 2.** Зависимость шероховатости ( $R_a$ ) и отражательной способности (ОС) от толщины никелевого покрытия.<sup>a</sup>

| МГЦС, мг/л                    | $l$ , мкм | $R_a$ , нм | ОС, % | МГЦС, мг/л       | $l$ , мкм | $R_a$ , нм | ОС, % |
|-------------------------------|-----------|------------|-------|------------------|-----------|------------|-------|
| –                             | 3         | 330        | 39    | NiP4,<br>50 мг/л | 3         | 100        | 41    |
|                               | 6         | 330        | 28    |                  | 6         | 110        | 31    |
|                               | 9         | 350        | 16    |                  | 9         | 120        | 18    |
|                               | 12        | 380        | 5     |                  | 12        | 120        | 8     |
| H <sub>2</sub> P4,<br>10 мг/л | 3         | 98         | 56    | CoP4<br>10 мг/л  | 3         | 100        | 41    |
|                               | 6         | 100        | 56    |                  | 6         | 110        | 31    |
|                               | 9         | 110        | 57    |                  | 9         | 120        | 18    |
|                               | 12        | 120        | 57    |                  | 12        | 120        | 8     |
| H <sub>2</sub> P4,<br>50 мг/л | 3         | 89         | 62    | CoP5<br>50 мг/л  | 3         | 100        | 40    |
|                               | 6         | 100        | 64    |                  | 6         | 120        | 30    |
|                               | 9         | 100        | 67    |                  | 9         | 120        | 16    |
|                               | 12        | 110        | 68    |                  | 12        | 130        | 6     |

<sup>a</sup>Погрешность определения  $R_a \pm 10\%$ , погрешность определения ОС  $\pm 10\%$ .

присутствии 1 мг/л H<sub>2</sub>P1 катодная поляризация возрастает на 300 мВ при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

Из всех исследованных электролитов никелирования, содержащих макрогетероциклические соеди-



**Рисунок 4.** Поляризационные кривые осаждения никеля из стандартного электролита (1) и электролитов, содержащих 5 мг/л H<sub>2</sub>P2 (2) и H<sub>2</sub>P1 (3).

нения, наиболее стабильными оказались электролиты с добавками H<sub>2</sub>P3 и H<sub>2</sub>P4. Как показано выше, H<sub>2</sub>P3 оказался более эффективным блескообразователем, поэтому при электроосаждении сплавов Ni-Fe и Ni-Co исследовано именно его влияние на качество покрытий.

По данным АСМ как при никелировании, так и при осаждении сплавов Ni-Fe и Ni-Co добавки 1-5 мг/л H<sub>2</sub>P3 уменьшают размеры кристаллитов в 2-2,5 раза.

Осаждение сплавов Ni-Co и Ni-Fe в присутствии H<sub>2</sub>P3 сопровождается значительной катодной поляризацией. В качестве типичного примера на Рисунке 5 приведены поляризационные кривые осаждения сплава Ni-Fe из базового (1) и содержащего 2 мг/л H<sub>2</sub>P3 (2) электролитов.

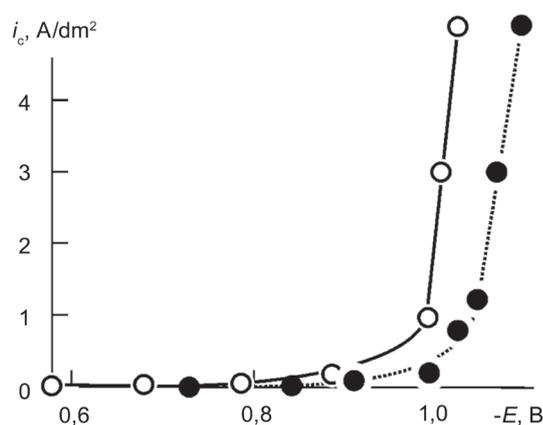
Данные о характеристиках электролитов и покрытий Ni, Ni-Co и Ni-Fe толщиной 6 мкм, полученных из стандартных и модифицированных электролитов, суммированы в Таблице 3. Из них следует, что введение в состав стандартных электролитов 3 мг/л H<sub>2</sub>P3 увеличивает рассеивающую способность электролитов в 2 раза. Шероховатость покрытий при этом уменьшается в 4-5 раз; отражательная способность увеличивается до 80%. Внутренние напряжения никелевого покрытия под влиянием добавки H<sub>2</sub>P3 снижается более чем в

**Таблица 3.** Характеристики электролитов и покрытий Ni, Ni-Fe и Ni-Fe толщиной 6 мкм, полученных из стандартных электролитов и модифицированных добавками 3 мг/л H<sub>2</sub>P3.<sup>a</sup>

| Электролит                | РС, % | $R_a$ , нм | ОС, % | ВН, МПа | МТВ, МПа | Пористость покрытия, <sup>b</sup><br>пор/см <sup>2</sup> |
|---------------------------|-------|------------|-------|---------|----------|--|
| Стандартный Ni            | 14    | 330        | 32    | 3686    | 4940     | 19   |
| Ni + H <sub>2</sub> P3    | 28    | 90         | 82    | 1474    | 6290     | 3  |
| Стандартный Ni-Co         | 12    | 370        | 35    | 5126    | 5810     | 17   |
| Ni-Co + H <sub>2</sub> P3 | 24    | 100        | 80    | 1098    | 8430     | 2  |
| Стандартный Ni-Fe         | 11    | 420        | 37    | 4263    | 7780     | 20   |
| Ni-Fe + H <sub>2</sub> P3 | 23    | 80         | 81    | 1098    | 9100     | 2  |

<sup>a</sup>РС – рассеивающая способность, ВН – внутреннее напряжение, МТВ – микротвердость.

<sup>b</sup>Покрытие толщиной 20 мкм.



**Рисунок 5.** Поляризационные кривые осаждения сплава Ni-Fe из стандартного электролита (слева) и электролита, содержащего 2 мг/л  $H_2P_3$  (справа).

2 раза, покрытия Ni-Co – в 5 раз, покрытия Ni-Fe – в 4 раза. При толщине покрытия в 20 мкм пористость покрытий снижается в 7-10 раз.

Область блестящего никелевого покрытия лежит в пределах плотностей тока 0,2-1,5, сплава Ni-Co – 0,36-3,5, сплава Ni-Fe – 0,45-3,2 А/дм<sup>2</sup>.

## Выводы

Таким образом, установлено, что при крайне малом содержании макрогетероциклических лигандов (0,1-5 порфирины и 5-50 мг/л сульфированный фталоцианин) в электролитах электроосаждения Ni и сплавов Ni-Co и Ni-Fe, они обеспечивают получение блестящих покрытий, характеризующихся низкими значениями шероховатости и внутренних напряжений, малой пористостью и повышенной микротвердостью. Модификация стандартных электролитов координационными производными МГЦС позволяет вдвое снизить шероховатость покрытий, которые, однако, остаются матовыми.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (синтез порфиринов, фталоцианинов и их координационных соединений) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (электрохимические исследования).

## References

### Список литературы

1. Mamaev V.I., Kudriavtsev V.N. *Nickel-plating*, Moscow: RHTU im D.I. Mendeleeva, **2014**. 192 p. (in Russ.) [Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. *Никелирование*, М.: РХТУ им. Менделеева, **2014**. 192 с.]
2. Kudriavtsev N.T. *Electrolytic Plating by Metals*. Moscow: Khimiya, **1979**. 352 p. (in Russ.) [Кудрявцев Н.Т. *Электролитическое покрытие металлами*. М.: Химия, **1979**. 352 с.]
3. Balmasov A.B., Shekhanov R.F., Dontsov M.G., Sonin A.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2005**, *48(6)*, 15-17 (in Russ.).
4. Shekhanov R.F., Yablokov P.S., Gridchin S.N. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2007**, *50(2)*, 47-49 (in Russ.).
5. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2011**, *54(4)*, 68-71 (in Russ.).
6. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Toropov I.V., Yudina T.F., Semenov A.O. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2011**, *54(6)*, 55-57 (in Russ.).
7. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2012**, *55(8)*, 66-68 (in Russ.).
8. Sysoev G.N. Elektrolyt "Viktoryiya". Patent RF N 2143502. Publ. BI 27.12.1999.
9. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosty* **2013**, *21(2)*, 35-38 (in Russ.).
10. Butkene R.V., Mutsute D.V. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosty* **1993**, *11(6)*, 11-15 (in Russ.).
11. Griliches S.Ya., Tikhonov K.I. *Electrolytic and Chemical Plating. Theory and Practice*. Leningrad: Khimiya, **1990**. 288 p. (in Russ.) [Гриликес С.Я., Тихонов К.И. *Электролитические и химические покрытия. Теория и практика*. Л.: Химия, **1990**. 288 с.]
12. *Gloss Electrochemical Plating* (Matulis Yu., Ed.), Vilnius, Mintis, **1969**. 613 p. (in Russ.) [*Блестящие электролитические покрытия* (Матулис Ю., ред.), Вильнюс, **1969**. 613 с.]
13. Viacheslavov P.M. *Electrolytic Precipitation of Alloy Materials*, Leningrad: Mashinostroenie, **1977**. 93 p. (in Russ.) [Вячеславов П.М. *Электролитическое осаждение сплавов*, Л.: Машиностроение, **1971**. 93 с.]
14. Borisenkova S.A., Girenko S.A. Methods of Heterogenization of Phthalocyanine Complexes. In: *Uspechi Khimii Porfirinov [Advances in Porphyrin Chemistry]* Vol. 1 (Golubchikov O.A., Ed.) Sankt-Peterburg, NII Khimii SPbGU, **1997**. 212-221 (in Russ.).
15. Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E. *Modified Phthalocyanines and Their Structural Analogs*. Moscow: Krasand, **2012**. 480 p. (in Russ.) [Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги*. М.: Красанд, **2012**. 480 с.]
16. Semeikin A.S., Berezin M.B., Koifman O.I., Krestov G.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1987**, *30(1)*, 48-51.

Received 01.10.2014

Accepted 20.10.2014