

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.357

А.В. Исаев¹, М.Г. Михаленко², В.В. Исаев²

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАМАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ

Научно-исследовательский институт измерительных систем (НИИС) им. Е. Ю. Седакова¹,
Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева²

Изучены кинетические особенности и механизм катодного осаждения никеля из сульфатного электролита никелирования. Показано, что при малой катодной поляризации ионы Ni^{+2} восстанавливаются на катодной поверхности с образованием Ni^{+1} , затрудненный отвод которых от поверхности катода приводит к их накоплению в прикатодном пространстве и далее к образованию коллоидной фазы $NiOH$. Образующаяся фаза обуславливает пассивацию катода, затрудняя восстановление ионов никеля. С началом выделения водорода на катоде происходит восстановление пассивирующих продуктов, что приводит к ускорению восстановления ионов никеля. С дальнейшим ростом катодной поляризации (более -1,2 В) возможно образование основных ионов никеля, ответственных за появление химической поляризации.

Ключевые слова: сульфатный электролит, коллоидная фаза, катодная поляризация, осаждение никеля, ионы никеля.

Сульфатные электролиты находят широкое применение в гальванопластике вследствие того, что в данном электролите можно проводить никелирование при высоких плотностях тока, получаемые гальванические осадки имеют небольшие внутренние напряжения, мелкозернистую структуру, и более светлые, чем осадки, полученные из других электролитов /1/. Стабильность работы гальванической ванны никелирования во многом определяется особенностями катодного осаждения никеля. Однако оно требует дальнейшего изучения.

Определение закономерностей катодного осаждения никеля проводилось на никелевых образцах в рабочем электролите основного состава (г/л): сульфат никеля – 400; борная кислота – 30; хлорид никеля – 15. Очистка электролита для удаления вредных примесей проводилась согласно [2]. Никелевые образцы марки Н-0 перед исследованиями предварительно обезжиривались оксидом магния и активировались в концентрированной соляной кислоте в течение минуты. Потенциалы электродов пересчитывались и даны по шкале нормального водородного электрода. Внутренние напряжения в никелевом осадке определялись методом гибкого катода [3].

Компромиссный потенциал никелевого электрода в сульфатных электролитах никелирования во многом определялся окислительно-восстановительным потенциалом кислотного электрода. Согласно /4/, стандартный потенциал никелевого электрода равен -0,25 В. Неустойчивость потенциала никелевого электрода вызвана чрезвычайно изкими токами обмена для никеля. В зависимости от условий они могут принимать значения от 10^{-11} до 10^{-8} А/см². С другой стороны, столь высокое отличие в величине токов обмена объясняется высокой поверхностной активностью никеля, его способностью сорбировать атомы кислорода, образовывать мономолекулярные слои как кислорода, так и молекул оксидов.

При смещении потенциала никелевого электрода в катодную сторону ток восстановления ионов никеля несколько возрастал, затем в области потенциалов от -0,15 до -0,30 В

достигал предельного значения и дальнейший рост тока наблюдался при потенциалах отрицательнее $-0,3$ В (рис. 1, крив. 1). Таким образом, на катодной поляризационной кривой наблюдалось два участка: первый — при малых катодных поляризациях (область предельного тока) и второй — при значительных поляризациях, где наблюдался рост катодного тока.

Появление небольшого по величине предельного тока может быть обусловлено не только электровосстановлением ионов никеля, но также токами восстановления растворенного в электролите кислорода и токами заряжения двойного электрического слоя. Для оценки этих токов получали фоновую катодную поляризационную кривую в электролите, не содержащем ионы никеля, состава (г/л): Na_2SO_4 - 71; H_3BO_3 - 30 (рис. 1, крив. 3). Сравнивая фоновые токи с катодными токами восстановления ионов никеля, можно показать, что суммарные токи восстановления кислорода и заряжения ДЭС в 15–20 раз меньше токов восстановления ионов никеля. Поэтому в дальнейшем токами восстановления кислорода и заряжения ДЭС пренебрегали. На величину предельного тока оказывало влияние перемешивание и повышение температуры электролита. При перемешивании электролита предельные токи возрастали (рис.1, крив. 2) Если при температуре 40°C предельный ток имел величину $0,10$ mA/cm^2 , то при 60°C - $0,17$ mA/cm^2 .

В электролите основного состава при задании токов выше предельного значения наблюдались периодические колебания потенциала катода во время электролиза (рис. 2). Такой процесс носит название «осцилляционного». Колебания потенциала можно было бы объяснить выделением газообразного водорода, который на некоторое время экранировал поверхность электрода, увеличивая тем самым его потенциал. Однако при выделении водорода в фоновом электролите такая пульсация потенциала отсутствовала. Следовательно, подобные пульсации не связаны с выделением водорода.

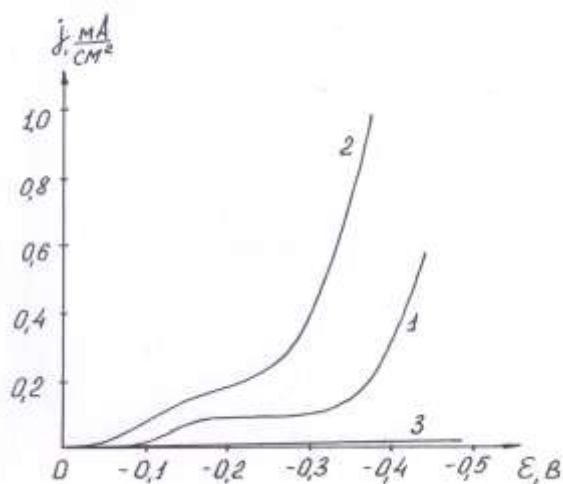


Рис. 1. Хроновольтамперометрические кривые восстановления ионов никеля в сульфатном электролите никелирования основного состава при t 40°C , $V_{\text{разв}}=40$ мВ/с:

1 – без перемешивания; 2 - с перемешиванием;
3 – фоновый раствор, (г/л): Na_2SO_4 – 71г; H_3BO_3 – 3

Колебание потенциала можно также объяснить периодическим образованием и растворением пассивирующих катод продуктов, чередованием у поверхности катода окислительно-восстановительных реакций, которые приводят к появлению автоколебаний. Как и всякий колебательный, «осцилляционный» процесс характеризуется частотой, амплитудой и периодом колебания электродного потенциала. В момент включения тока амплитуда колебаний потенциала принимала довольно высокие значения (около 100 мВ), затем постепенно снижалась и оставалась неизменной при электролизе. Так, спустя 10 с с момента включения тока, амплитуда снижалась до 10–12 мВ в зависимости от задаваемой плотности тока. Частота

та пульсаций не изменялась с увеличением плотности тока и составляла 28–30 пульсаций в минуту.

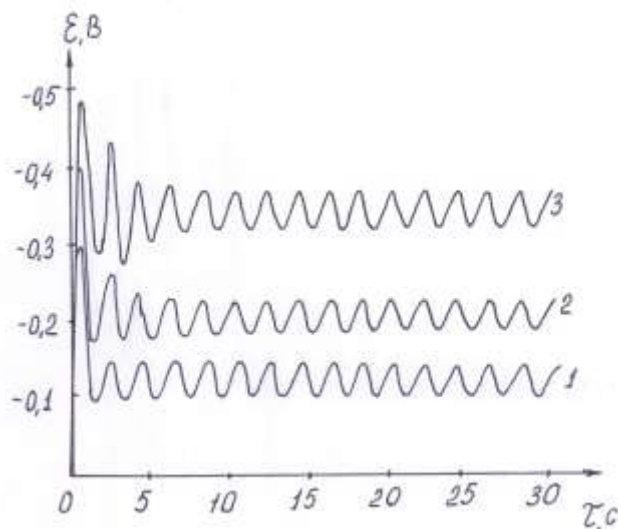


Рис. 2. Хронопотенциометрические кривые в сульфатном электролите никелирования основного состава при $t = 40^\circ\text{C}$; плотности тока, ($\text{мА}/\text{см}^2$):
1 – 0,1; 2 – 0,14; 3 – 0,4

При смещении потенциала никелевого катода отрицательнее $-0,4$ В пульсации потенциала наблюдались только в начальный промежуток времени, а затем они прекращались. С добавлением в электролит сульфаминовой кислоты (10 г/л) происходило снижение рН электролита с $3,2$ до $2,7$ и пульсации потенциала наблюдались только в начальный период времени, а затем они также прекращались.

Катодное осаждение никеля из сульфатного электролита подробно исследовалось импедансным методом.

Переменный ток, проходящий через электрохимическую систему, расходуется на следующие электрохимические процессы:

- 1) зарядка двойного электрического слоя;
- 2) окислительно – восстановительную реакцию: $\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}$;
- 3) окислительно – восстановительную реакцию: $2\text{H}^{+1} + 2\text{e} = \text{H}_2$.

Поэтому при моделировании границы электрод – раствор в эквивалентной электрической схеме должно быть три параллельные ветви, так как $j_{\text{общ}} = j_{\text{ДЭС}} + j_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}} + j_{\text{H}^{+1}/\text{H}_2}$.

Кроме этого, между исследуемым и вспомогательным электродами всегда имеется сопротивление электролита. Определив сопротивление электролита и емкость двойного электрического слоя по [5, 6], и исключив эти величины из общего импеданса исследуемого электрода, были вычислены активные и реактивные сопротивления, характеризующие электрохимическое осаждение никеля и выделение водорода. Эти зависимости близки к линейным, что указывает на наличие у электрохимического процесса диффузионных затруднений. Они не экстраполируются в начало координат. Это обусловлено тем, что в электрической эквивалентной схеме границы электрод – раствор имеются элементы $R_{\text{пер}}$ – сопротивление на стадии переноса электрона и $C_{\text{адс}}$ – емкость адсорбции заряженных частиц на поверхности электрода.

Подробная обработка импедансных измерений с нахождением эквивалентной электрической схемы границы электрод – раствор проводилась по программе, разработанной А.А. Москвичевым и В. В. Бенсоном [7]. Эта схема представлена на рис. 4. Значения импеданса Варбурга (W), оцениваемые тангенсом угла наклона зависимостей ($1/\omega C_{\text{ф}}$), $R_{\text{ф}} - 1/\sqrt{\omega}$

для никелевого катода, показывают, что он обусловлен затрудненным отводом ионов Ni^{+1} от поверхности катода. Импеданс Варбурга зависит также от температуры электролита и потенциала катода. С ростом температуры электролита (табл. 1) и смещением потенциала катода в более отрицательную сторону значения импеданса Варбурга снижались, что говорило об исчезновении диффузионных затруднений (рис. 5).

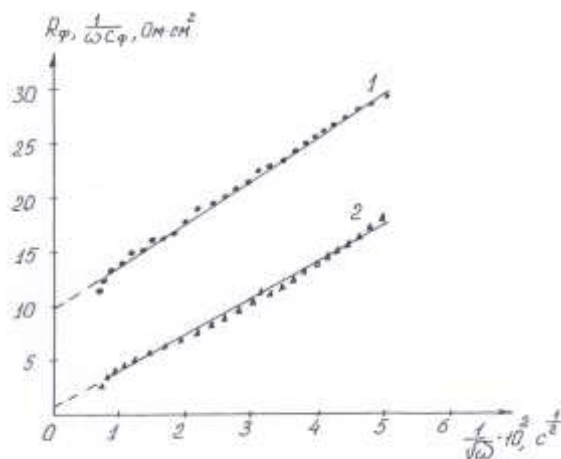


Рис. 3. Зависимости активной (R_ϕ) (2) и реактивной ($1/\omega C_\phi$) (1) составляющих фарадеевского импеданса никелевого электрода от $1/\sqrt{\omega}$ в сульфатном электролите никелирования основного состава при $t = 40^\circ\text{C}$, при потенциале $-0,4\text{ В}$

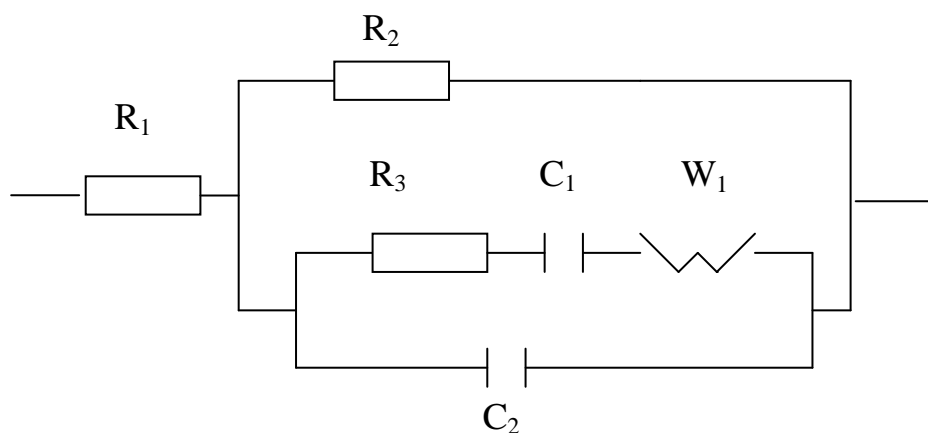


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема границы электрод-раствор.
 R_1 -сопротивление электролита; R_2 - сопротивление разряда ионов водорода;
 R_3 – сопротивление разряда ионов никеля; C_1 -емкость, характеризующая адсорбцию ионов никеля на поверхности электрода; C_2 - емкость ДЭС;
 W_1 - импеданс Варбурга для ионов никеля

Таблица 1
 Зависимость импеданса Варбурга от температуры электролита при потенциале $-0,4\text{ В}$

Температура электролита, $t^\circ\text{C}$	Значение импеданса Варбурга $W, \text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{1/2}$
20	620
30	390
40	310

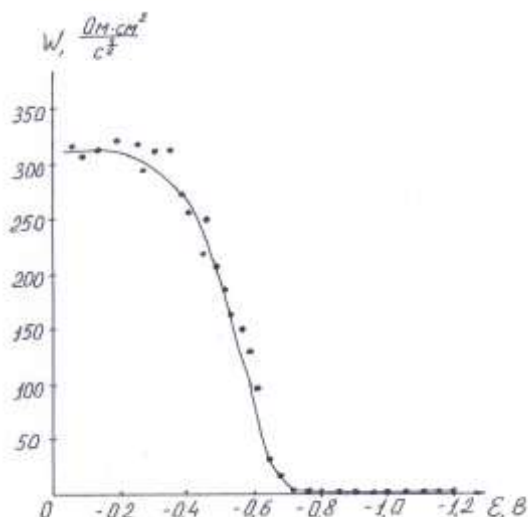
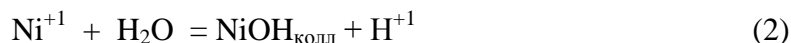


Рис. 5. Зависимость импеданса Варбурга (W) от потенциала никелевого катода в сульфатном электролите никелирования основного состава при $t=40^{\circ}\text{C}$

Проведенные исследования позволили высказать следующий механизм катодного восстановления ионов никеля. При малой поляризации катода ионы Ni^{2+} восстанавливаются на катодной поверхности с образованием ионов Ni^{+} по реакции:



Отвод образующихся ионов Ni^{+} от катодной поверхности затруднен. Это обусловлено тем, что они имеют положительный заряд и за счет электростатических сил удерживаются у отрицательно заряженной катодной поверхности (потенциал нулевого заряда никелевого электрода 0,0 В). Затрудненный отвод ионов Ni^{+} от катодной поверхности приводит к их накоплению в прикатодном пространстве. Эти ионы, подвергаясь гидролизу по реакции:



образуют в прикатодном слое электролита коллоидную фазу $\text{NiOH}_{\text{колл}}$, которая, осаждаясь на катоде, пассивирует его. Появившиеся коллоидные частицы могут включаться в гальванический никелевый осадок, делая его более неоднородным, что приводит к росту внутренних напряжений в нем (рис. 6). Особенно высоки внутренние напряжения при низких плотностях тока (до 2 А/дм^2). При подкислении электролита, например, с помощью сульфаминовой кислоты, происходит возрастание активности ионов водорода и рост катодного тока. При снижении pH электролита затруднено образование коллоидной фазы $\text{NiOH}_{\text{колл}}$, меньше пассивируется катодная поверхность, и это приводит к росту катодного тока.

Перемешивание электролита уменьшает толщину диффузионного слоя, способствует лучшему отводу продуктов восстановления от катодной поверхности и, следовательно, к возрастанию катодного тока (рис. 1, крив. 2).

Образующаяся на катоде коллоидная фаза ($\text{NiOH}_{\text{колл}}$) с одной стороны пассивирует катодную поверхность, что приводит к росту катодной поляризации, а её растворение депассивирует катод. Этими процессами и обусловлена пульсация потенциала катода (рис.2).

При никелировании вторым, побочным процессом является выделение водорода. Равновесный потенциал водородного электрода, рассчитанный по уравнению Нернста, при давлении 1 атмосфера и температуре 40°C с pH электролита 3,0–3,5 находится в интервале 0,19 - -0,22 В. Отрицательнее этих потенциалов на катоде возможно выделение водорода. Выделяющийся атомарный водород, являясь сильным восстановителем, может восстанавливать коллоидную фазу $\text{NiOH}_{\text{колл}}$ по реакции:



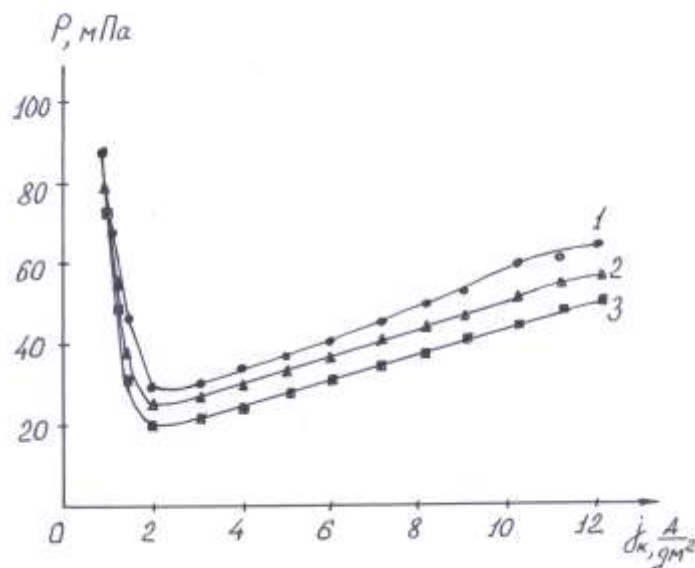


Рис. 6. Изменение внутренних напряжений с ростом катодной плотности тока; $t = 40^\circ\text{C}$. Толщина никелевого осадка, мкм: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 100

При этом поверхность катода освобождается от пассивирующих продуктов. Перемешивание электролита за счет выделяющегося водорода приводит к снижению диффузионных затруднений. И как следствие этого, исчезают пульсации потенциала катода и снижаются значения импеданса Варбурга (рис. 5). Наблюдается значительный рост катодного тока. Меняется контролирующая стадия восстановления ионов никеля. Электрохимический процесс начинает контролироваться стадией переноса электрона. Внутренние напряжения в никелевом покрытии становятся минимальными (рис. 6).

Катодный процесс включает в себя две параллельно протекающие электрохимические реакции: основную - электроосаждение никеля и побочную — выделение водорода. Поэтому для изучения кинетических закономерностей катодного осаждения никеля необходимо определить токи, идущие на эти реакции. Для этого определяли выход по току никеля и водорода при различных потенциалах катода. В области потенциалов положительнее $-0,6 \text{ В}$ выход по току никеля не изменялся и составлял 98%.

На выход по току никеля оказывали влияние кислотность и температура электролита никелирования. С повышением кислотности электролита никелирования выход по току никеля заметно снижался. Если при потенциале $-0,6 \text{ В}$ и $\text{pH } 3,7$ выход по току никеля составлял 98 %, то при $\text{pH } 2,5$ он снизился до 90 %. Увеличение кислотности электролита приводило к значительному росту тока выделения водорода.

Повышение температуры электролита также приводило к некоторому снижению выхода по току никеля. Однако это снижение не столь значительно. При повышении температуры на 20°C (с 40°C до 60°C) при потенциале $-1,0 \text{ В}$ выход по току никеля снижался на 2–4 %. Это обусловлено тем, что скорость выделения водорода возрастала несколько быстрее с ростом температуры, чем скорость осаждения никеля. С повышением температуры электролита происходило изменение и структуры никелевых осадков. При пониженных температурах электролита осадки матово-темные, слоистые и хрупкие. При увеличении температуры никелевые осадки становились более светлыми и пластичными. После определения выхода по току никеля были рассчитаны парциальные токи осаждения никеля. Построив парциальные кривые выделения водорода и электроосаждения никеля, можно определить эффективную энергию активации осаждения никеля. Эта энергия снижалась с ростом катодной поляризации, Если при потенциале $-0,4 \text{ В}$ энергия активации была 80 кДж/моль , то

при потенциале $-0,8$ В она снизилась до 20 кДж/моль, что подтверждало наличие у данного процесса перенапряжения переноса электрона через границу металл – раствор.

Сложность выявления кинетических закономерностей электроосаждения никеля обусловлена непрерывным изменением состояния реакционной поверхности катода. На этой же поверхности происходит второй процесс - выделение водорода.

Реакция разряда ионов никеля имеет гетерогенный характер и сопровождается образованием новой фазы, которая начинает выполнять функцию катода. Наиболее медленной стадией в данной области потенциалов является разряд ионов никеля. Кинетические исследования показали, что разряд ионов никеля, как поливалентного катиона, происходит ступенчато. Перестроив парциальные поляризационные кривые в характеристические зависимости $\varepsilon - \lg j$ (тафельские зависимости) были определены коэффициенты «b» в уравнении Тафеля в интервале потенциалов от $-0,4$ до $-0,8$ В. Коэффициент «b» в уравнении Тафеля находится в интервале от $-0,12$ до $-0,14$ В.

Расчетные и экспериментальные значения коэффициента «b» наиболее близки, когда лимитирующей стадией является присоединение первого электрона. Таким образом, в области потенциалов от $-0,4$ до $-0,8$ В (н.в.э) лимитирующей стадией восстановления ионов никеля является присоединение первого электрона.

При потенциалах отрицательнее $-0,8$ В, где выход по току для восстановления ионов никеля заметно снижается, происходит смена лимитирующей стадии катодного осаждения никеля. В прикатодном слое происходит повышение pH электролита, а это способствует образованию основных ионов и солей никеля по реакции:



Катодное осаждение никеля начинает проходить через стадию образования NiOH^{+} или $\text{Ni}(\text{OH})_2$, которые в дальнейшем восстанавливаются до никеля. О смене лимитирующей стадии процесса говорит и тот факт, что экспериментальные данные импедансных измерений, полученные при потенциале $-0,8$ В, существенно отличаются от полученных при менее отрицательных потенциалах, а характеристические зависимости активной R_ϕ и реактивной $1/\omega C_\phi$ составляющих фарадеевского импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ подтверждают появление химической реакции (рис. 7).

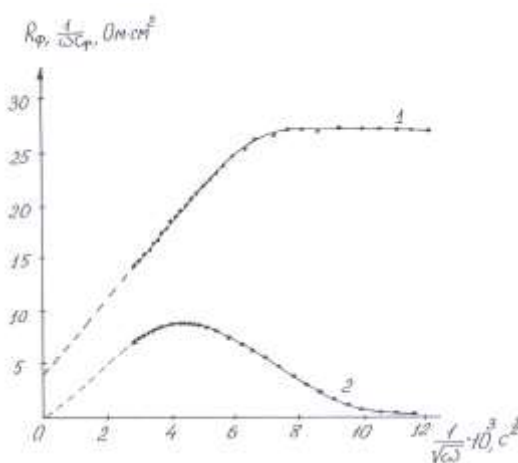


Рис. 7. Зависимость активной (R_ϕ) (1) и реактивной ($1/\omega C_\phi$) (2)

составляющих фарадеевского импеданса от $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ при $\varepsilon = -1,2$ В; $t = 40^\circ\text{C}$

Активная составляющая фарадеевского импеданса R_ϕ отсекает на оси абсцисс небольшой отрезок, характеризующий сопротивление переноса электрона и наличие электро-

химического перенапряжения. При низких частотах переменного тока активное сопротивление принимает постоянное значение, не зависящее от частоты переменного тока, что характерно для электрохимического процесса с перенапряжением химической реакции [8]. Реактивная составляющая ($1/\omega C_{\phi}$) с уменьшением частоты переменного тока сначала возрастает, проходит через максимум и затем снижается, что также подтверждает наличие перенапряжения химической реакции.

Появление основных ионов как у катодной поверхности, так и на самом катоде приводит к возможности их включения в никелевый катодный осадок, что вызывает рост внутренних напряжений в нем при повышенных плотностях тока (рис. 6).

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные плотности тока катодного осаждения никелевого покрытия с низкими внутренними напряжениями. Эти плотности тока находятся в пределах от 2 до 4 А/дм². При плотностях тока ниже 2 А/дм² в никелевый осадок может включаться гидроксид одновалентного никеля (NiOH), повышая внутренние напряжения в осадке. Если плотность тока превышает 4 А/дм², за счет обильного выделения водорода в прикатодном пространстве происходит заметное снижение концентрации ионов водорода, что приводит к образованию основных солей и гидроксидов двухвалентного никеля. Внутренние напряжения в никелевом покрытии снова начинают возрастать.

Библиографический список

1. Садаков, Г.А. Гальванопластика / Г. А. Садаков – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
2. Левинзон, А. М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа / А. М. Левинзон – Л.: Машиностроение, 1983. – 96 с.
3. Ваграмян, А. Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. – М.: Металлургия 1960. – 446 с.
4. Справочник химика. Т. 3. – М.– Л.: Госхимиздат, 1963. – 942 с.
5. Дамаскин, Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций / Б. Б. Дамаскин. – М.: МГУ, 1965. – 213 с.
6. R. de Levie. On impedance measurements the determination of the double capacitance in the presence of an electrode reaction // J. Electrochemical Acta. 1965. V. 10. P. 395–402.
7. Москвичев, А.Н. Химия и химическая технология / А. Н. Москвичев, В. В. Бенсон, В. Н. Москвичев // Известия вузов. 1994. Т. 37. Вып. 3. С. 119–125.
8. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 855 с.

*Дата поступления
в редакцию 04.10.2011*

A.V. Isaev, M.G. Mihalenko, V.V. Isaev

KINETIC FEATURES OF CATHODIC SEDIMENTATION OF NICKEL FROM SULFAMATE NICKELIRATION ELECTROLITS

Kinetic features and the mechanism of cathodic sedimentation of nickel from sulfamate nickeliration electrolits are studied. It is shown that at small cathodic polarization ions Ni⁺² are restored on a cathodic surface with formation Ni⁺¹, the complicated which tap from a cathode surface leads to their accumulation in cathodic space and further to formation of colloidal phase NiOH. The formed phase causes cathode passivation, complicating restoration of ions of nickel. To the beginning of allocation of hydrogen on the cathode there is a restoration of passivating products, that leads to acceleration of restoration of ions of nickel. With the further growth of cathodic polarization (more-1,2) formation of the basic ions of nickel responsible for occurrence of chemical polarization is possible.

Key words: sulfamate nickeliration electrolits, colloidal phase, cathodic polarization, sedimentation of nickel, of nickel's ions.