

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК.621.793.3:669.248.8

В.В. Рогожин, Е.Ю. Ананьева, В.В. Бенсон, М.Г. Михаленко

ПОВЫШЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ

Нижегородский государственный технический университет им Р.Е. Алексеева

На основе метода потенциометрического титрования, рН-метрии и компьютерной обработки данных определены области образования труднорастворимых соединений, формирующихся в цитратных электролитах никелирования в условиях их приготовления и эксплуатации. Даны рекомендации по повышению стабильности таких электролитов и методы приведения отработанных электролитов в работоспособное состояние.

Ключевые слова: электроосаждение, покрытия никель-бор, цитратные комплексы, стабильность.

Электроосаждение покрытий из комплексных электролитов является весьма распространенным процессом в гальванотехнике.

Из комплексные электролиты отличаются высокой буферной емкостью, низкой чувствительностью к различным загрязнениям, но часто мало стабильны в работе [1].

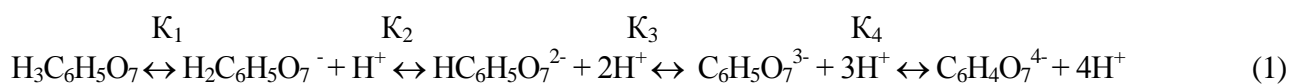
Из комплексных электролитов обычно выделяются мелкокристаллические покрытия, которые более равномерно распределены по поверхности и имеют низкие внутренние напряжения. Это обусловлено высокой катодной поляризацией, которая в свою очередь зависит от строения комплекса. Характерной особенностью электродных процессов, протекающих с участием комплексов любых металлов, является наличие химической стадии, предшествующей стадии разряда [2]. Комплексные электролиты отличаются высокой буферной емкостью, низкой чувствительностью к различным загрязнениям, но часто мало стабильны в работе [1].

Для процесса никелирования комплексные электролиты менее распространены. Известен, цитратный (лимоннокислый) электролит никелирования, который рекомендуется к использованию для целей гальванопластики и электроосаждения сплавов. Такой нейтральный по значению рН электролит позволяет наносить прочносцепленные, равномерные покрытия на сложнопрофилированные поверхности, а также на металлические основы, которые подвергаются коррозии в стандартных (кислых) электролитах никелирования [2, 3].

Лиганд в таких электролитах - лимонная кислота имеет одну спиртовую и три карбоксильные группы, способные образовывать координационные соединения с двухвалентными металлами, в том числе никелем.

В зависимости от величины рН с ионами никеля будут образовываться комплексы с различной растворимостью, устойчивостью, способные накапливаться в прикатодном слое и влиять на процесс электроосаждения никеля [2].

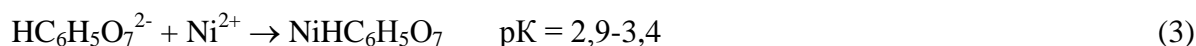
В водных растворах лимонной кислоты устанавливаются следующие равновесия:



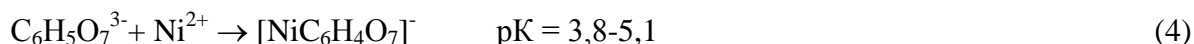
С константами диссоциации:

$$K_1 = 8,4 \cdot 10^{-4}; \quad K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad K_3 = 3,24 \cdot 10^{-6}; \quad K_4 = 2,5 \cdot 10^{-12} \quad (2)$$

Процесс комплексообразования при $\text{pH} > 1$ протекает в основном с третьей формой лимонной кислоты:



При $\text{pH} > 3$ образуется комплекс $[\text{NiC}_6\text{H}_4\text{O}_7]^-$:



Близко к нейтральной среде начинается диссоциация оксигруппы лимонной кислоты, в результате чего образуется комплекс никеля:



Анализ литературных данных показал, что pK комплекса $[\text{NiC}_6\text{H}_4\text{O}_7]^{2-}$ зависит от величины pH раствора и составляет:

$$\text{pK} = 5,27 \text{ при } \text{pH}=7 \text{ и } \text{pK}=11,2 \text{ при } \text{pH}=8.$$

В работах [4-6] показано, что наилучшими характеристиками обладают цитратные электролиты никелирования с добавкой хлорида аммония, который увеличивает выход по току никеля, улучшает растворение анодов и повышает качество покрытий.

С ростом концентрации ионов NH_4^+ в приэлектродном слое повышается содержание комплексов, константа нестойкости которых при $\text{pH}=7-8$ имеет более высокое значение, чем для цитратных. Например, для $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ pK составляет 13,71, а для комплекса $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ соответственно 38,15. Положительный заряд аммиачных комплексов способствует протеканию процесса никелирования с меньшими поляризационными затруднениями.

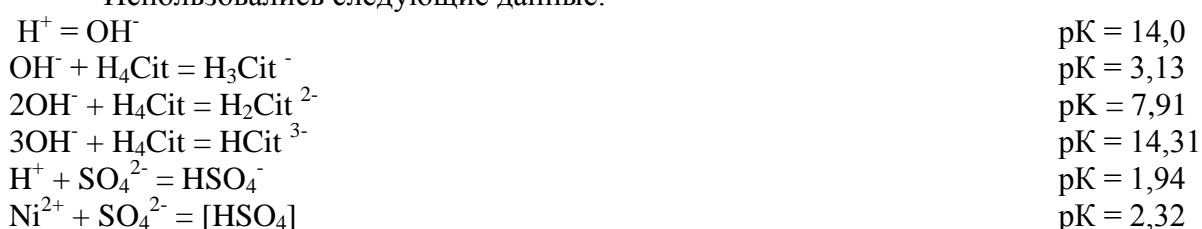
Кроме того, ионы NH_4^+ могут образовывать при взаимодействии с гидроксильными ионами, находящимися у катодной поверхности, гидроксид аммония, который растворяет гидроксид никеля, в той или иной степени, влияющий на твердость получаемого осадка и внутренние напряжения.

В условиях приготовления и эксплуатации цитратного электролита никелирования в ряде случаев происходит нарушение стабильности его состава. В частности? отмечалось выпадение кристаллического осадка (двойные соли аммонийного сульфата никеля и плохо растворимых цитратов никеля при нейтральных значениях pH раствора) [7].

В целях предотвращения образования труднорастворимых соединений в электролите нами, с использованием метода потенциометрического титрования, pH -метрии и компьютерной обработки данных по программе «Комплексообразование» [8], были определены области существования возможных труднорастворимых соединений в виде фазовых диаграмм.

В расчетах была использована наиболее полная система равновесий для растворов, содержащих ионы никеля, цитрат, аммоний и сульфат (вода в равновесиях не указана) [8].

Использовались следующие данные:



$3\text{OH}^{3-} + \text{Ni}^{2+} = \text{Ni}[\text{OH}]_3^-$	pK = 30,0
$2\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} = \text{Ni}[\text{OH}]_2$	pK = 19,0
$\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} = \text{Ni}[\text{OH}]^+$	pK = 9,86
$2\text{OH}^- + \text{H}_4\text{Cit} + \text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})]$	pK = 4,43
$3\text{OH}^- + \text{H}_4\text{Cit} + \text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}(\text{HCit})]^-$	pK = 7,85
$7\text{OH}^- + 2\text{H}_4\text{Cit} + 2\text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}_2\text{HCit}_2]^{3-}$	pK = 21,6
$8\text{OH}^- + 2\text{H}_4\text{Cit} + 2\text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}_2\text{HCit}_2]^{4-}$	pK = 30,3
$2\text{OH}^- + 2\text{H}_4\text{Cit} + \text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^{2-}$	pK = 3,91
$4\text{OH}^- + 2\text{H}_4\text{Cit} + \text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}(\text{H}_2\text{Cit})_2]^{2-}$	pK = 9,7
$6\text{OH}^- + 2\text{H}_4\text{Cit} + \text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}(\text{HCit})_2]^{4-}$	pK = 16,8
$9\text{OH}^- + 3\text{H}_4\text{Cit} + \text{Ni}^{2+} = [\text{Ni}(\text{HCit})_3]^{7-}$	pK = 28,4
$\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_3$	pK = 9,25
$\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} = \text{NH}_4^+ = \text{NiNH}_3^{2+}$	pK = 6,58
$2\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ = \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	pK = 13,71
$3\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_4^+ = \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	pK = 21,35
$4\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_4^+ = \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	pK = 29,53
$5\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} + 5\text{NH}_4^+ = \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	pK = 38,15
$6\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_4^+ = \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	pK = 47,49

Произведение растворимости основных солей:

$2\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} = \text{Ni}(\text{OH})_2$	pL = 13,11
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{NiSO}_4$	pL = 1,78
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ = (\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$	pL = 3,93
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4^+ = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	pL = 3,18

Исследования условий комплексообразования проводились путем титрования растворов, содержащих различные комбинации компонентов электролита водным раствором аммиака (10 моль/л) [7].

В качестве исходных растворов использовались:

1. Раствор NiSO_4 (2 моль/л).
2. Аммиак водный, разбавленный до 10 моль/л.
3. Серная кислота (1 моль/л), приготовленная из фиксанала.
4. Кислота лимонная или натрий лимоннокислый.

Растворы для титрования готовились сливанием расчетного количества исходных растворов, лимонная кислота (цитрат натрия) вводилась по навеске.

Титрование проводилось раствором аммиака из бюретки объемом 50 мл, с шагом 2 мл, до измерения pH проводилась выдержка в течение 1 минуты. Калибровка pH-метра проводилась с использованием буферных растворов, приготовленным по стандарт-титрам (pH=3,5; 9,6).

В результате проведенных расчетов были построены диаграммы равновесия системы никель-аммоний-сульфат в отсутствии и присутствии цитрата ионов.

На рис. 1 показаны области образования гидроксида и двойных аммонийно-сульфатных солей в зависимости от pH раствора и концентрации компонентов.

Области образования $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ лежат в пределах от 7 до 2 pH и зависят от соотношения компонентов раствора – NH_3 и H_2SO_4 . При содержании аммиака в растворе меньше 3 моль/л и H_2SO_4 не более 0,2 моль/л образуется гидроокись никеля, при том же содержании NH_3 , но с концентрацией H_2SO_4 больше 0,4 моль/л, возникает аммонийно-сульфатная соль никеля:



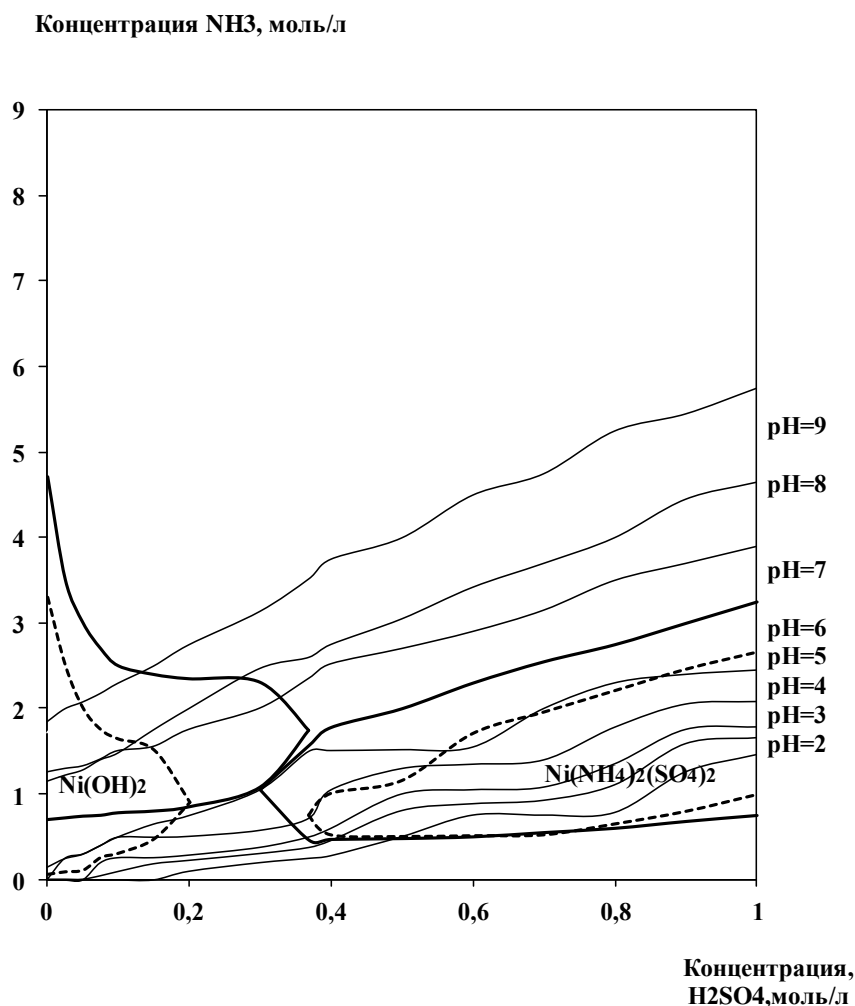


Рис. 1. Изотермическое состояние диаграммы равновесия никель-аммоний-сульфат при отсутствии лимонной кислоты – 0 моль/л; при общей концентрации никеля $\cdots\cdots\cdots$ 0,3 моль/л и — 0,5 моль/л

Увеличение концентрации сульфата заметно снижает вероятность образования гидроксида никеля. При концентрации цитрата 0,8 моль/л осадок гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в электролите не наблюдается. Область образования $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ уменьшается, ей соответствует интервал $\text{pH}=2-3$. В свою очередь, повышенное содержание никеля в растворе способствует образованию гидроксида никеля, который накапливается в растворе уже при $\text{pH}=8$ (рис. 1). В этом случае введение цитрата препятствует образованию гидроксида, сокращая область образования смешанной соли ($\text{pH}=5-2$) (рис. 2).

Анализ полученных зависимостей позволил сделать заключение о том, что во избежание образования твердой фазы необходим избыток лиганда (лимонной кислоты в растворе) над общей концентрацией никеля. При нарушении данного условия в слабощелочных растворах возможно образование гидроксида никеля, а при наличии в растворе анионов сульфата в слабокислой среде происходит формирование двойных солей никеля. Растворению данных соединений, нарушающих стабильность цитратных растворов, способствует увеличение концентрации аммиака.

Область образования гидроксида никеля расширяется с увеличением концентрации NiSO_4 (рис. 2). Введение лиганда устраняет образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$, увеличивая область формирования двойных солей никеля $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (рис. 2), что является менее негативным явлением для цитратных растворов, так как они по полученной системе равновесий обладают достаточной растворимостью, увеличивающейся, очевидно, при рабочих температурах электролитов никелирования (40-50 $^{\circ}\text{C}$).

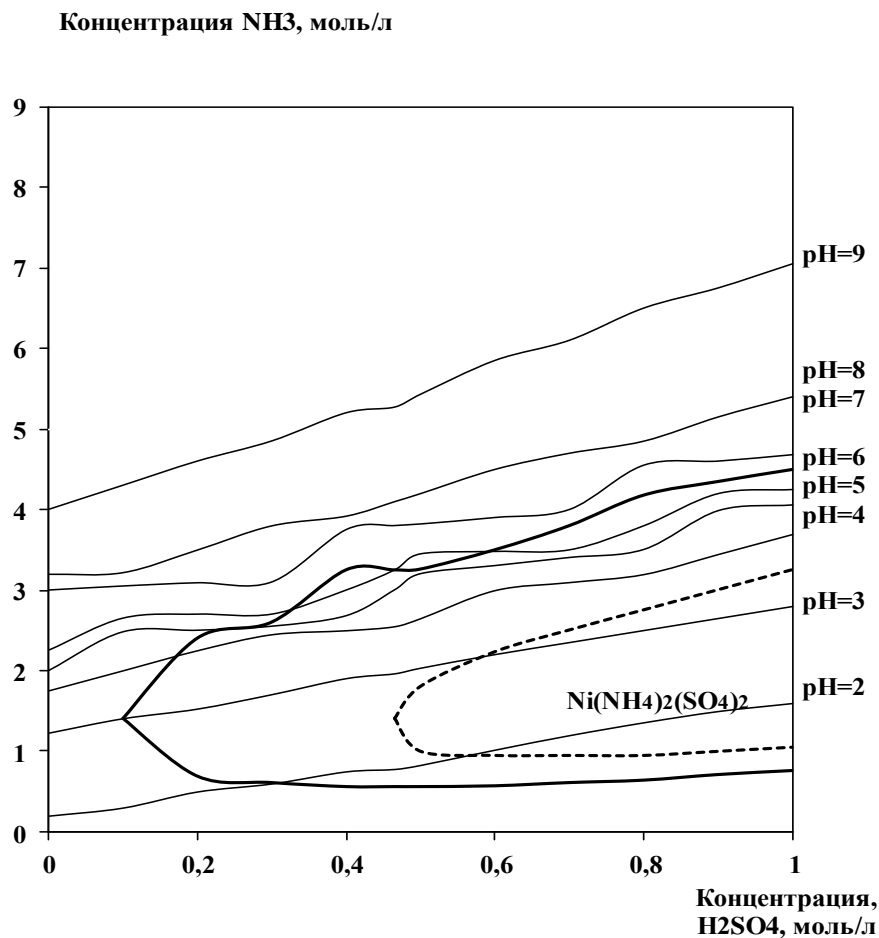


Рис. 2. Изотермическое состояние диаграммы равновесия никель-аммоний-сульфат при концентрации лимонной кислоты – 0,8 моль/л; при общей концентрации никеля 0,3 моль/л и — 0,5 моль/л

На основании рассмотренных систем можно предложить ряд рекомендаций для работы с цитратными электролитами для осаждения никеля и его сплавов.

Так, необходимо поддерживать концентрацию аммиачного компонента и цитрата в строго определенных пределах, вследствие того, что в процессе работы электролита при температуре порядка 50°C из раствора будет выделяться аммиак с распадом аммиачного комплекса никеля, а цитратный комплекс никеля с отрицательным зарядом и относительно малой активностью будет разряжаться с большими затруднениями. Как следствие может снижаться катодный выход по току. Анодный выход по току остается в пределах 100%, поэтому возможно накопление в растворе избыточного количества ионов никеля, что увеличивает возможность образования труднорастворимых осадков.

Возможно, более рациональным будет использование цитратных растворов, разбавленных по соли никеля, так как в этом случае уменьшается вероятность образования двойных солей гидроксида никеля [9].

Для повышения стабильности работы цитратного электролита необходимо поддерживать pH раствора в строго определенном интервале (оптимальным является интервал $7,2 \div 7,8$).

В результате проведенных исследований, на основе использования областей образования труднорастворимых соединений, была реализована возможность приведения электролита с выпавшим труднорастворимым осадком в рабочее состояние.

Образовавшиеся при хранении осадки растворялись избытком аммиака либо кислота-

ми с дальнейшим доведением рН электролита до рабочего значения (рН = 7,2). Для этого были рекомендованы корректирующие смеси, представленные в табл. 1.

Объемы компонентов корректирующей смеси приведены для 50 мл электролита.

Таблица 1

Корректирующие смеси для цитратного электролита никелирования

Состав корректирующей смеси	рН	Возможные превращения
NH ₄ OH(25%) - 8мл HCl(1:1) - 14мл	рН=10,2 до рН=4,75	комплекс(4)→комплекс(5)
H ₂ SO ₄ (1:1) - 5мл NaOH(КОН) _{разб.} - 7,5мл	рН=1,5 до рН=7,15	комплекс(3)→комплекс(5) комплекс(4)→комплекс(5)
HCl(1:1) - 10мл NaOH(КОН) - 9,5мл	рН=0,95 до рН=7,4	комплекс(4)→комплекс(5) комплекс(3)→комплекс(5)

Библиографический список

1. **Пурин, В.А.** Электроосаждение ряда металлов из комплексных (нецианистых) электролитов / В.А. Пурин. – Л.: ЛДНТП, 1968. – 32 с.
2. **Ясконене, С.И.** Исследование процессов электроосаждения никеля из цитратных растворов. Кандидатская диссертация/ Вильнюс, 1979. – 102 с.
3. **Грилихес, С.Я.** Электролитические и химические покрытия / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
4. **Кудрявцев, В.Н.** Электроосаждение никеля и сплава никель-бор из аммиачно-цитратного электролита / В. Н. Кудрявцев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т.4. №4. С. 25–30.
5. **Плохов, В.А.** Гальваническое осаждение никель-борных покрытий с низким содержанием бора из электролитов с добавкой дикарбаундекаборат-иона / В.А. Плохов, В.Н. Флеров, В.А.Дягилев // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31. № 1. С. 77–80.
6. **Ананьева, Е.Ю.** Особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой диметиламинборана (ДМАБ)/ Е.Ю. Ананьева, В.В. Рогожин // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. №1. С. 23–27.
7. **Грибанова, Ю.Н.** Гальваническое осаждение никель-борных покрытий из электролитов с добавкой декагидродекабората натрия.: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Грибанова Юлия Николаевна. – Нижний Новгород, 1999. – 16 с.
8. **Бенсон, В.В.** Превращения в комплексных электролитах некоторых электрохимических систем и их математическое моделирование: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Бенсон Валерий Вильнисович. – Нижний Новгород, 1999. – 18 с.
9. Пат. 2329337/С1 РФ МКИ8 С25Д3/56. Электролит для электрохимического осаждения покрытий никель-бор / Е.Ю. Ананьева, В.В. Рогожин.

Дата поступления
в редакцию 16.10.2012

V.V. Rogozhin, E.Y. Ananieva, V.V.Benson, M.G.Mikhalenko

IMPROVING THE EFFICIENCY CITRIC ELECTROLYTE NICKEL PLATING

Nizhniy Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev

On the basis of a potentiometric method, pH-measurement and computer data processing, the areas of formation nonsoluble salt in nickel citric electrolytes are determined in conditions of their preparation and operation.

The recommendations for increase of stability and methods of reduction of spent electrolytes in a serviceable condition are given.

Key words: electroplating, nickel-boron coatings