

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И КОМПЛЕКСЫ

УДК 669.228

А.В. Исаев<sup>1</sup>, В.В. Исаев<sup>2</sup>, Т.А. Жирнова<sup>1</sup>, М.Г. Михаленко<sup>2</sup>

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова»<sup>1</sup>,

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева<sup>2</sup>

Рассмотрены кинетические особенности гальванического никелирования из сернокислого электролита, влияние ультрадисперсных алмазов на кинетические особенности катодного осаждения никеля. Установлено, что на катодной поверхности происходит образование коллоидной фазы NiOH, экранирующей поверхность катода. Эта фаза восстанавливается как со стороны катода с участием электронов, так и со стороны раствора с участием адсорбированных атомов водорода. Введение в электролит никелирования ультрадисперсных алмазов, которые адсорбируются на катодной поверхности, приводит к разрыхлению коллоидной фазы, делает коллоидную фазу менее однородной и облегчает катодное восстановление ионов никеля. Ультрадисперсные алмазы, включаясь в никелевое покрытие, повышают его микротвердость и износостойкость.

*Ключевые слова:* никелирование, катодное осаждение, кинетические особенности, коллоидная фаза, ультрадисперсные алмазы, адсорбция.

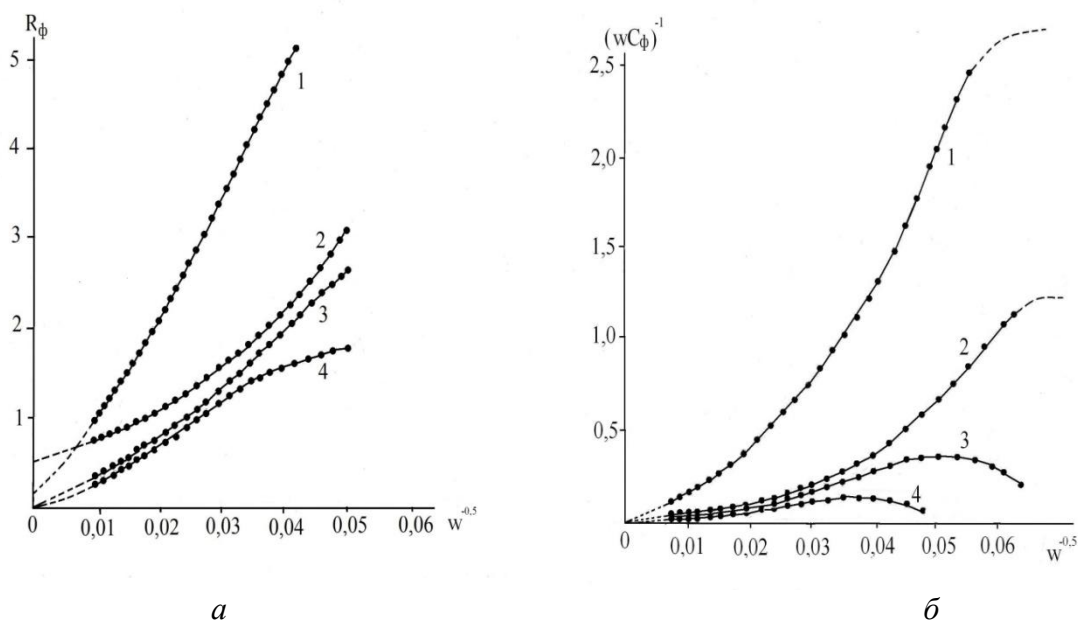
Широкое применение в производстве изделий электронной техники для защитно-декоративных и специальных целей получили покрытия на основе никеля [1-4]. Никель обладает хорошими пластическими свойствами, но пониженной твердостью и износостойкостью [2]. Для улучшения физико-механических свойств никелевых покрытий, таких как микротвердость и износостойкость, в электролиты никелирования предложено вводить нанодобавки и ультрадисперсные алмазы. В диапазоне концентраций добавок до 20 г/л микротвердость никелевых покрытий увеличивается с 250–350 до 600 кг/мм<sup>2</sup>. Износостойкость покрытия возрастает в восемь раз по сравнению с износостойкостью без добавок. При этом качество никелевого покрытия не ухудшается [5-9]. Эти добавки могут оказать влияние на кинетику катодного осаждения никеля. В данной работе изучены кинетические особенности катодного осаждения никеля и влияние на них ультрадисперсных алмазов.

Для изучения кинетических особенностей катодного осаждения никеля и влияния на этот процесс ультрадисперсных алмазов (УДА) использовался электролит никелирования состава (г/л): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 200; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O - 70; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 20; NaCl - 8. Исследования проводились при температуре электролита 18 – 20 °С.

Приготовление электролита с ультрадисперсными алмазами осуществлялось добавлением в электролит никелирования основного состава водной суспензии УДА до концентрации 2 г/л. Катодное осаждение никеля проводилось на электроде из никелевой фольги марки НО, содержащие 99,99 % никеля. Он предварительно обезжиривался оксидом магния, промывался в дистиллированной воде, активировался в течение двух минут в концентрированной соляной кислоте и затем промывался в дистиллированной воде. Для электрохимических исследований применяли потенциостат «Элинс Р-30S». Импедансные исследования проводились с применением импедансметра Z-500P. Обработка импедансных измерений проводилась по [10-11].

Сложность выявления кинетических закономерностей осаждения никеля обусловлена непрерывным изменением состояния реакционной поверхности катода. На этой поверхности происходит как разряд ионов водорода, так и никеля (II). Реакция разряда ионов никеля (II) имеет гетерогенный характер и сопровождается образованием новой фазы, которая начинает выполнять функцию катода. Добавка ультрадисперсных алмазов (УДА), введенная в электролит, может оказать влияние, как на кинетические особенности выделения водорода, так и на осаждение никеля.

Для определения влияния УДА на кинетические особенности выделения водорода применялся раствор состава (г/л):  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - 300;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 20;  $\text{NaCl}$  - 8. В этом растворе в отличие от электролита никелирования отсутствуют ионы никеля (II), а сульфат никеля заменён эквивалентным количеством сульфата натрия. В таком электролите на катоде происходило только выделение водорода. С применением импедансного метода установлено наличие химической поляризации, обусловленной затруднённой рекомбинации атомов водорода (рис. 1) [12].



**Рис. 1. Зависимости активной ( $R_\phi$ ) (а) и реактивной ( $(wC_\phi)^{-1}$ ) (б) ( $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$ ) составляющих фарадеевского импеданса от  $w^{-0,5}$  ( $\text{с}^{0,5}$ ) ( $w$  - круговая частота переменного тока) никелевого катода при различных катодных поляризациях (В):**

1 -0,6 ; 2 -0,8 ; 3 -1,0 ; 4 -1,2; при  $t=18^\circ\text{C}$ ;

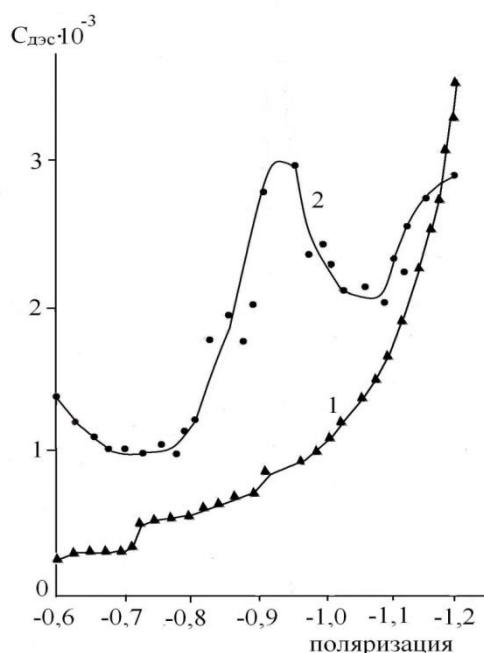
Состав раствора (г/л):  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - 300;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 20;  $\text{NaCl}$  - 8

Активные ( $R_\phi$ ) и реактивные ( $(\omega C_\phi)^{-1}$ ) составляющие фарадеевского импеданса зависят не только от частоты переменного тока, но и от поляризации катода. С ростом катодной поляризации активные и реактивные сопротивления снижаются. Это может быть обусловлено повышением каталитической активности поверхности никелевого катода за счёт уменьшения оксидов никеля на поверхности электрода и восстановления их атомарным водородом.

Добавление в электролит УДА не приводит к изменению сопротивления на границе никелевый катод – электролит, которое составляло  $0,28 - 0,30 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , однако значительно изменило ёмкость двойного электрического слоя на границе никелевый катод – электролит (рис. 2).

Увеличение ёмкости двойного электрического слоя с ростом катодной поляризации обусловлено адсорбцией УДА на катодной поверхности. Ультрадисперсные алмазы – это мелкодисперсные коллоидные частицы – мицеллы [6, 13], на каждой из которых имеется собственный двойной электрический слой. Адсорбция этих частиц на поверхности катода и приводит к значительному увеличению ёмкости ДЭС, что обусловлено изменением строения

границы электрод – раствор вследствие адсорбции положительно заряженных коллоидных частиц УДА. Адсорбированные УДА снижают каталитическую активность поверхности катода и тем самым влияют на гетерогенную химическую реакцию рекомбинации атомов водорода, уменьшая её скорость.



**Рис. 2. Зависимость емкости двойного электрического слоя ( $C_{дэс}$ ) (мкф/см<sup>2</sup>) никелевого электрода от катодной поляризации (В) в растворе состава (г/л):**

1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 300;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 20;  $\text{NaCl}$  – 8;

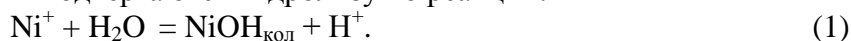
2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 300;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 20;  $\text{NaCl}$  – 8; УДА – 2 при  $t = 18^\circ\text{C}$

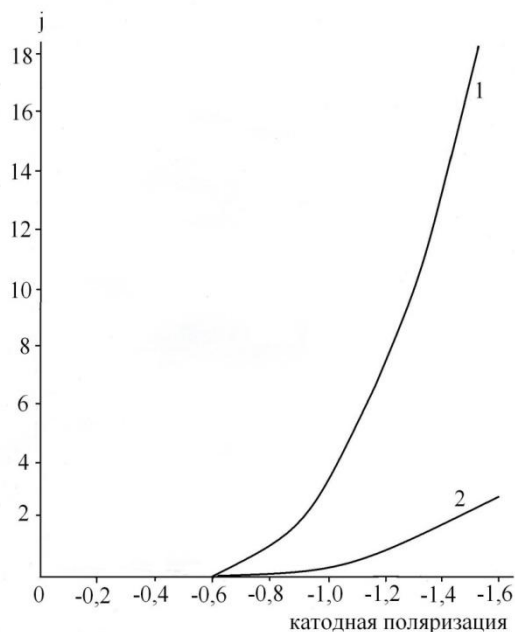
Как отмечалось ранее, на катоде протекают параллельно две электрохимические реакции: *основная* – восстановление ионов никеля и *побочная* – выделение водорода, поэтому для изучения кинетических закономерностей катодного осаждения никеля необходимо определить величины парциальных токов, идущих на эти реакции. Для основного электролита никелирования в области поляризаций от -0,8 до -1,3 В выход по току никеля составлял 98 – 96 %. Таким образом, с достаточной степенью точности можно считать, что практически весь внешний ток идёт на катодное восстановление ионов никеля. И только при поляризациях более отрицательных, чем -1,3 В необходимо учитывать парциальные токи, идущие на выделение водорода.

Сравнивая токи восстановления ионов водорода из раствора, не содержащего ионы никеля, с парциальными токами осаждения никеля из основного электролита никелирования (рис. 3), видно, что токи восстановления водорода значительно превосходят токи восстановления никеля.

В этом случае выход по току для водорода должен быть больше, чем никеля, хотя при никелировании выход по току никеля значительно превышает выход по току водорода. Это несоответствие можно объяснить, если учесть, что как процесс выделения водорода, так и осаждения никеля на катоде – взаимосвязанные между собой процессы, которые взаимно влияют друг на друга. Выделяющийся водород принимает участие в восстановлении ионов никеля до металла, и, следовательно, увеличивает кинетические возможности осаждения никеля.

Механизм катодного восстановления ионов никеля (II) можно представить следующим образом: восстановление ионов никеля (II) происходит ступенчато с присоединением сначала первого, а затем второго электронов. Образующиеся промежуточные ионы никеля (I) накапливаются у катодной поверхности. Силы электростатического притяжения удерживают их у катода, кроме того, эти ионы подвергаются гидролизу по реакции:





**Рис. 3. Катодные потенциодинамические кривые :**

- 1 – кривая восстановления ионов водорода, полученная из электролита состава (г/л):  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 300$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ;
- 2 – кривая восстановления ионов никеля, полученная из электролита состава (г/л):  
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ;
- $j$  – плотность катодного тока ( $\text{A}/\text{дм}^2$ );  $V$  – катодная поляризация;  
 $(V_{\text{разв}}) - 4 \text{ мВ} / \text{с}$  – скорость развертки потенциала при  $t = 18^\circ\text{C}$

Коллоидная фаза  $\text{NiOH}_{\text{кол}}$ , появившаяся в прикатодном слое, пассивирует катодную поверхность. Количество этой фазы определяется кислотностью электролита никелирования. При повышении кислотности, (снижении pH раствора) количество коллоидной фазы снижается и, наоборот. Так как на никелевом катоде происходит и выделение водорода, который является восстановителем, то коллоидная фаза будет восстанавливаться им.

Таким образом, коллоидная фаза  $\text{NiOH}_{\text{кол}}$ , находящаяся на катодной поверхности, подвергается восстановлению с участием электронов по реакции:



и адсорбированных атомов водорода ( $\text{H}_{\text{адс}}$ ) по реакции:



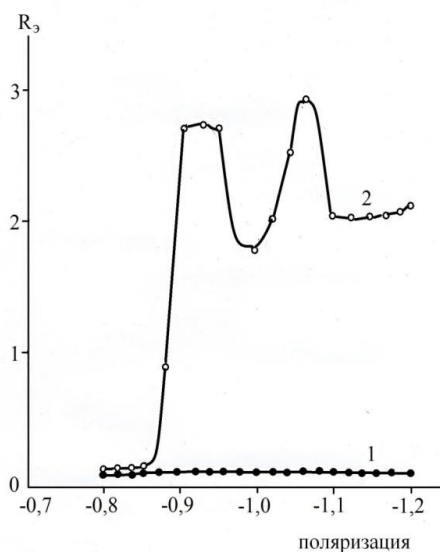
Эти две реакции восстановления протекают с разными скоростями, та из них, которая протекает медленнее и определяет перенапряжение катодного процесса. Если медленнее протекает реакция с участием адсорбированных атомов водорода при восстановлении коллоидной фазы, то процесс контролируется гетерогенной химической реакцией, что наблюдается в электролите без добавки УДА. При наличии затрудненной стадии восстановления фазы  $\text{NiOH}$  с участием электронов катода, электрохимический процесс будет контролироваться переносом заряда, это происходит при введении в электролит УДА.

При высоких поляризациях никелевого катода, когда на нем бурно выделяется водород и происходит значительное подщелачивание прикатодного пространства, у катодной поверхности ионы никеля (II), подвергаясь гидролизу, могут образовывать гидроксид никеля (II) или основные соли никеля, осаждающиеся на катодной поверхности и препятствующие катодному восстановлению никеля до металла. У электрохимического процесса в этом случае могут появиться несколько видов перенапряжений: перенапряжение переноса электрона, диффузии, химической реакции.

УДА, добавляемые в электролит никелирования, изменяют каталитическую активность никелевого катода. Ёмкость двойного электрического слоя с  $450 \text{ мкФ}/\text{см}^2$  снизилась

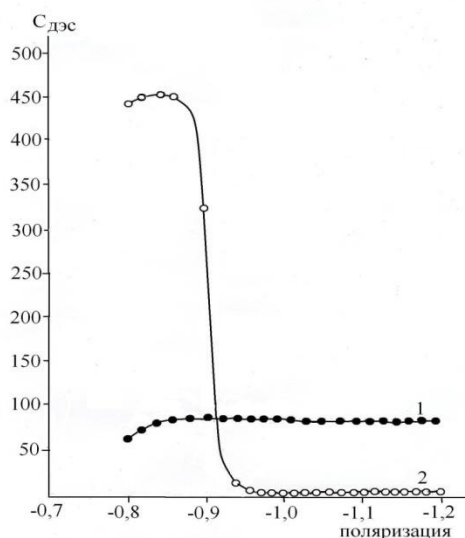
практически до нуля в области поляризаций отрицательнее  $-0,95$  В (рис. 4), а сопротивление на границе никелевый катод - электролит резко возросло с  $0,10$  до  $2,0 - 3,0$  Ом·см<sup>2</sup> (рис. 5).

Такое значительное возрастание сопротивления на границе никелевый катод - электролит обусловлено образованием на катодной поверхности плотной адсорбционной плёнки ультрадисперсных алмазов. Образующаяся адсорбционная плёнка УДА резко увеличивает сопротивление на границе никелевый катод - раствор, при этом ёмкость ДЭС за счет включения ультрадисперсных алмазов в плотную часть двойного электрического слоя снижается практически до нуля. Введение УДА сказалось и на катодных токах восстановления ионов никеля. В области поляризаций до  $-1,5$  В катодные токи возросли (рис. 6), а при больших катодных поляризациях - наоборот снизились.



**Рис. 4. Зависимость сопротивления на границе никелевый электрод - раствор ( $R_s$ ) (Ом·см<sup>2</sup>) от катодной поляризации (В) в растворах состава (г/л):**

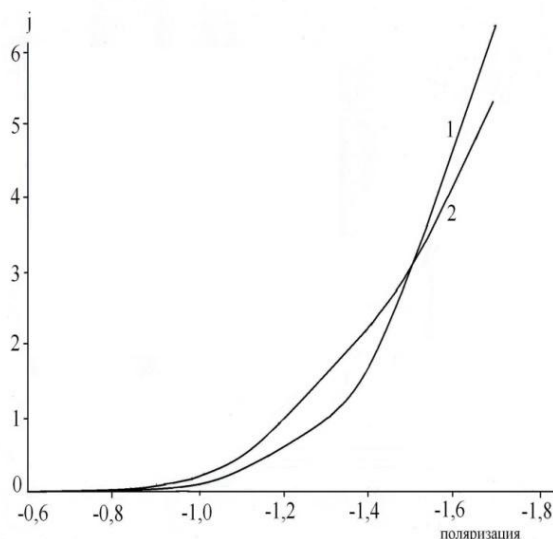
1 -  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ;  
2 -  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ; УДА -2;  
 $t = 18^\circ\text{C}$



**Рис. 5. Зависимость емкости двойного электрического слоя ( $C_{дэс}$ ) (мкф/см<sup>2</sup>) никелевого электрода от катодной поляризации (В) в растворах состава (г/л):**

1 -  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ;  
2 -  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ; УДА -2;  
при  $18^\circ\text{C}$

Ультрадисперсные алмазы, адсорбируясь на поверхности катода, разрыхляют коллоидную фазу гидроксида никеля (II), делают её менее однородной и более проницаемой. Это приводит к ускорению её восстановления, и вследствие этого увеличению катодного тока восстановления ионов никеля, что и наблюдается в области поляризаций положительнее  $-1,5$  В (рис. 6).



**Рис. 6. Катодные потенциодинамические кривые восстановления ионов никеля, полученные на никелевом катоде из растворов состава (г/л):**

1 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ;  
 2 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 70$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ ;  $\text{NaCl} - 8$ ; УДА -2;  
 $t = 18^\circ\text{C}$ ; ( $V_{\text{разв}}$ ) - 4 мВ/с – скорость развертки потенциала;  
 $j$  – катодная плотность тока ( $\text{А/дм}^2$ ); В – поляризация

Уменьшение суммарного катодного тока при поляризации отрицательнее  $-1,5$  В обусловлено снижением скорости выделения водорода при добавлении в электролит ультрадисперсных алмазов.

### Выводы

1. Изучены кинетические особенности выделения водорода на никелевом катоде из электролита близкого по составу к электролиту никелирования, не содержащего ионов никеля (II). Показано, что восстановление ионов водорода лимитируется химической реакцией рекомбинации атомов водорода.
2. Введение ультрадисперсных алмазов затрудняет химическую реакцию рекомбинации и тем самым снижает катодный ток восстановления ионов водорода.
3. Изучены кинетические особенности катодного восстановления ионов никеля (II) в сульфатном электролите никелирования. Восстановление ионов никеля (II) происходит стадийно с образованием коллоидной фазы  $\text{NiOH}$ , которая затрудняет данный процесс.
4. Ультрадисперсные алмазы, адсорбируясь на катодной поверхности, разрыхляют коллоидную фазу и способствуют более быстрому восстановлению ионов никеля.

### Библиографический список

1. **Ямпольский, А.М.** Меднение и никелирование / А.М. Ямпольский. – Л.: Машиностроение, 1977. – 136 с.
2. **Глирихес, С.Я.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С.Я. Глирихес, К. И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

3. **Вайнер, Я.В.** Технология электрохимических покрытий / Я.В. Вайнер, М. А. Дасоян. – Л.: Машиностроение, 1972. – 367 с.
4. **Садаков, Г.А.** Гальванопластика / Г.А. Садаков. – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
5. **Буркат, Г.К.** Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4 – С. 685–692.
6. **Беленков, Е. А.** Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
7. **Долматов, В. Ю.** Получение и свойства электрохимических композиционных покрытий благородными и цветными металлами с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза / В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат, В. Ю. Сабурбаев [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 2. – С. 52–57.
8. **Долматов, В. Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий // В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 1. – С. 84–95.
9. Galvanica.su – гальваника, строительство и обработка поверхности – Windows Internet Explorer Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике. Специальное конструкторско-технологическое бюро. Технолог Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).
10. **Галюс, З.** Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 550 с.
11. **Дамаскин, Б.Б.** Принципы современных методов изучения электрохимических реакций / Б.Б. Дамаскин. – М.: МГУ, 1965. – 213 с.
12. **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 855 с.
13. **Воюцкий, С.С.** Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1964. – 574 с.

*Дата поступления  
в редакцию 29.12.2016*

**A.V. Isaev<sup>1</sup>, V.V. Isaev<sup>2</sup>, T.A. Zhirnova<sup>1</sup>, M.G. Mikhalenko<sup>2</sup>**

### **KINETIC FEATURES OF CATHODIC DEPOSITION OF NICKEL AND THE INFLUENCE OF ULTRADISPERSED DIAMONDS**

Scientific research institute of measuring systems n. a. Y. E. Sedakova<sup>1</sup>,  
Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeyev<sup>2</sup>

Examined the kinetic features of electroplated nickel from sulphate electrolyte, the influence of ultradispersed diamonds on the kinetic features of cathodic deposition of nickel. It is established that on the cathode surface the formation of a colloidal phase NiOH, shielding the surface of the cathode. This phase is recovered both from the side of the cathode with the participation of electrons, and the solution with the participation of adsorbed hydrogen atoms. Introduction in the electrolyte of the nickel ultrafine diamonds which are adsorbed on the cathode surface, leads to loosening of the colloidal phase and facilitates the cathodic reduction of ions of nickel. Ultradispersed diamonds in a pattern in nickel plated to increase its hardness and wear resistance.

*Key words:* nickel plating, cathodic deposition, kinetic characteristics, colloid phase, ultradispersed diamonds, adsorption.