

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ
ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ**© 2015 г. И. В. Антихович¹, А. А. Черник, И. М. Жарский, А. К. Болвако*Белорусский государственный технологический университет**220050, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь*

Поступила в редакцию 31.03.2014 г.

Рассмотрено влияние условий электрокристаллизации на микроструктуру и направленность роста никелевого покрытия, полученного из ацетатно-хлоридных электролитов никелирования. На основании математической модели оценено распределение различных форм комплексных ионов в растворе. Показано, что на положительно заряженные частицы в электролите приходится от 18 до 31%, что значительно влияет на массоперенос. Увеличение концентрации ацетат-ионов способствует образованию $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и уменьшению содержания свободных ионов никеля в электролите, приводя к уменьшению поляризации, смещению поляризационных кривых в более электроположительную сторону. Установлено, что на структуру покрытия наибольшее влияние оказывает варьирование плотности тока, а не состава электролита.

Ключевые слова: никелирование, ацетатные электролиты, кинетика, структура, комплексообразование

DOI: 10.7868/S0424857015030020

ВВЕДЕНИЕ

Никелевые покрытия получили распространение благодаря своим эксплуатационным и декоративным характеристикам. Качество получаемого покрытия определяется составом используемого электролита, основными технологическими параметрами (плотность тока, кислотность), природой подложки, а также начальным процессом электрохимической нуклеации, от которой зависит форма и размер образующихся при электроосаждении частиц. Осадки никеля, полученные электролитическим путем, имеют мелкокристаллическую структуру. Особенность роста при электроосаждении никеля как металла группы железа — проявление ярко выраженной направленности роста кристаллов [1]. Часто в состав электролита включаются гидроксид или основные соли никеля. Перспективным направлением исследований последних лет является изучение низкотемпературного электроосаждения никеля в отсутствие борной кислоты [2]. В ряде работ [3–6] отражена перспективность использования ацетатов в качестве буферных добавок и как потенциальных ионов, образующих комплексы с ионами никеля. Как было показано ранее [7, 8], одним из таких электролитов является ацетатно-хлоридный электролит никелирования с добавкой ацетата аммония.

В настоящей работе изучалась взаимосвязь условий электрокристаллизации никелевого покрытия с микроструктурой и направленностью роста.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования явились никелевые покрытия, электроосажденные из ацетатно-хлоридных электролитов никелирования с содержанием никеля (по металлу) 15–80 г дм⁻³. Электроосаждение осуществляли при температуре 20°C. Необходимое значение pH устанавливали концентрированными растворами CH_3COOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью pH-метра pH-150. Для приготовления растворов использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ квалификации “х. ч.” Исследование электрохимических процессов на границе электрод/электролит осуществляли в квазистационарном потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали сталь 3, электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный. Предварительная подготовка поверхности стали включала в себя стадии химического обезжиривания (Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , NaOH) и активации (H_2SO_4), перемежающиеся промывкой. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. О морфологии свежееосажденных покрытий судили по микрофотографиям

¹ Адрес автора для переписки: antihovich.irina@gmail.com (И.В. Антихович).

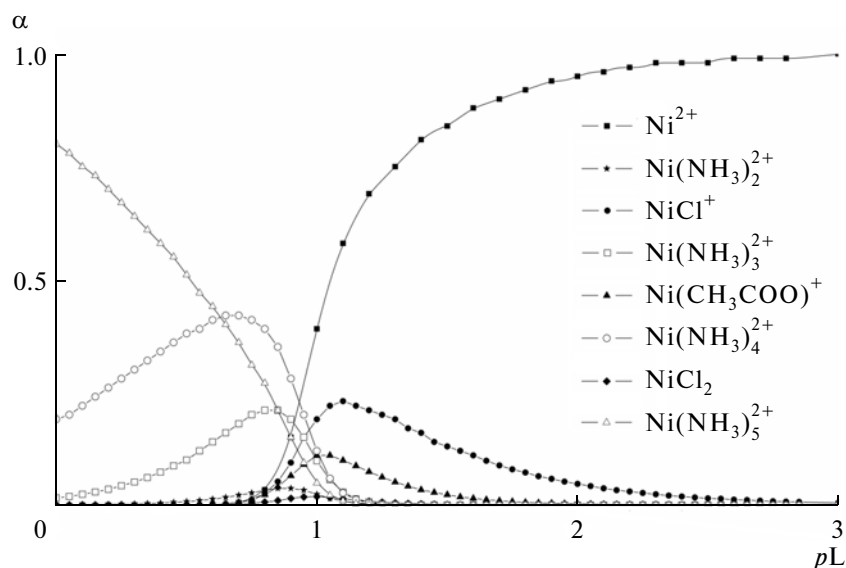


Рис. 1. Зависимость долевого распределения комплексных частиц никеля ($c_{\text{Ni}} = 1$ моль дм^{-3}) от эквимольной концентрации лигандов при $\text{pH} \approx 7$.

поверхности, снятых сканирующим электронным микроскопом JEOL JSM–5610 LV.

Преимущественную кристаллографическую ориентацию никеля исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов 2θ 20° – 80° . Размер зерна кристаллитов оценивали по уширению дифракционных пиков согласно уравнению Шерера

$$d = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta},$$

где θ — угол дифракции, λ — длина волны рентгеновского излучения, b — ширина пика на половине высоты.

Для оценки ионных равновесий в ацетатно-хлоридном электролите никелирования были построены распределительные диаграммы. Мольные доли ионов в растворе определяли на основании уравнения материального баланса по соотношению

$$\alpha_{\text{ML}_n} = \frac{\beta_n [\text{L}]^n}{1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}]^n},$$

где β_n — ступенчатая константа устойчивости соединения по n -й ступени; $[\text{L}]$ — равновесная концентрация лиганда.

При построении математической модели химических равновесий [9] предполагали, что в растворах присутствуют следующие частицы: H^+ , Ni^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , CH_3COO^- , OH^- , HCl , NH_3 и их ассоциаты: $[\text{NiOH}]^+$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{NiCl}]^+$, $[\text{NiCl}_2]^0$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$,

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$. Константы образования комплексов: $\lg(\beta_1[\text{NiOH}]^+) = 4.97$ [10], $\lg(\beta_2[\text{Ni}(\text{OH})_2]) = 8.55$ [10], $\lg(\beta_3[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-) = 11.33$ [10], $\beta_4[\text{NiCl}]^+ = 0.69$ [11], $\beta_5[\text{NiCl}_2]^0 = 1.69$ [11], $\lg(\beta_6[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})]^+) = 1.12$ [10], $\lg(\beta_7[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]) = 1.81$ [10], $\lg(\beta_8[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}) = 2.79$ [12], $\lg(\beta_9[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 5$ [12], $\lg(\beta_{10}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}) = 6.76$ [12], $\lg(\beta_{11}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7.95$ [12], $\lg(\beta_{12}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}) = 8.7$ [12], $\lg(\beta_{13}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 8.73$ [12]. Значения констант приведены для 25°C , β_2 и β_3 для 20°C . Значения коэффициентов активности при расчете не учитывались, полученная математическая модель отражает основные качественные тенденции по перераспределению различных комплексных форм в растворе, обусловленные изменением концентрации лигандов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ацетатно-хлоридном электролите ионы никеля координируются молекулами растворителя и комплексообразующими ионами. На рис. 1 представлена зависимость равновесных концентраций ионов Ni и его комплексов с CH_3COO^- , Cl^- и NH_3 от эквимольной концентрации лигандов, которая построена исходя из предположения, что мооядерное комплексное соединение в растворе образуется при последовательном замещении молекул растворителя во внутренней координационной сфере на молекулы или ионы лиганда.

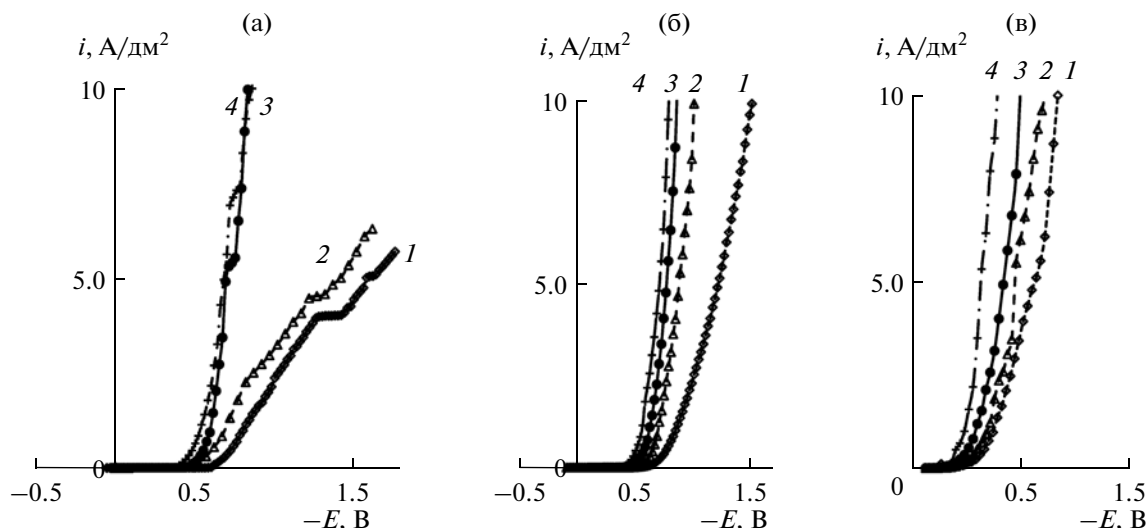


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые, характеризующие поведение никелевого электрода в ацетатно-хлоридном электролите никелирования при концентрации $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, г/дм³: а – 5, б – 15, в – 30 и NiCl_2 (в пересчете на Ni), г/дм³: 1 – 15, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80.

Как следует из рис. 1, для исследуемых электролитов имеет место сложное равновесие и одновременное сосуществование нескольких форм ионов. Распределение комплексов на диаграмме обусловлено конкурирующим комплексобразованием и значениями ступенчатых констант устойчивости соответствующих ионов. Для исследуемых электролитов концентрация лигандов находится в области преобладающего существования свободных ионов Ni, а также хлоридных (NiCl^+) и ацетатных ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$) форм комплексов. В сильноконцентрированных растворах в распределении комплексных частиц активное участие должны принимать аммиакатные комплексы никеля.

Для количественной оценки содержания комплексных ионов была построена математическая модель химических равновесий при различном сочетании компонентов.

Расчетные данные зависимости распределения содержания частиц никеля в свободном состоянии и в виде комплексов при различном соотношении концентраций ацетата аммония и никеля в растворе приведены в таблице.

Как следует из таблицы, при постоянной концентрации Ni и увеличении концентрации ацетата аммония с 0.06 до 0.58 моль дм⁻³ идет существенное перераспределение содержания комплексов никеля. При этом содержание свободных ионов Ni уменьшается в 4 раза, в то время как доля ацетатных комплексов ($[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$) увеличивается от 0.49 и 0.01% до 13.22 и 18.92% соответственно. Из анализа данных следует, что при концентрации $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

0.58 моль дм⁻³ возможно образование аммиакатных комплексов с максимальным содержанием 1.34%. При этом расчетные и фотометрические данные, полученные ранее [7], коррелируют и показывают, что при соотношении $\text{Ni} : \text{CH}_3\text{COO}^- = 0.25 : 0.06$ моль дм⁻³ и pH 4 в растворе находится малое количество ацетатных форм (6.49%).

При увеличении концентрации Ni до 1.36 моль дм⁻³ (таблица) доля свободных ионов никеля уменьшается почти в 4 раза и в растворе начинают преобладать комплексы никеля с хлорид-ионами, тогда как на ацетатные и аммиакатные приходится 0.26–1.12% и 0.01–0.05% соответственно.

На положительно заряженные частицы в электролитах приходится от 18 до 31%. Высокое содержание положительно заряженных комплексов должно увеличивать вклад миграции в процессе массопереноса.

Катодные поляризационные кривые, характеризующие поведение никелевого электрода в ацетатно-хлоридном электролите никелирования при различном соотношении компонентов в растворе представлены на рис. 2.

Согласно квазистационарным поляризационным кривым, представленным на рис. 2, видно, что увеличение содержания хлорида никеля в растворе приводит к уменьшению поляризуемости. При низком содержании ацетата аммония (5 г/дм³) на кривых наблюдаются предельные площадки тока (рис. 2а), которые могут быть обусловлены увеличением парциального тока выделения водорода, в результате чего в приэлектродном слое происходит подщелачивание электролита и пассивация

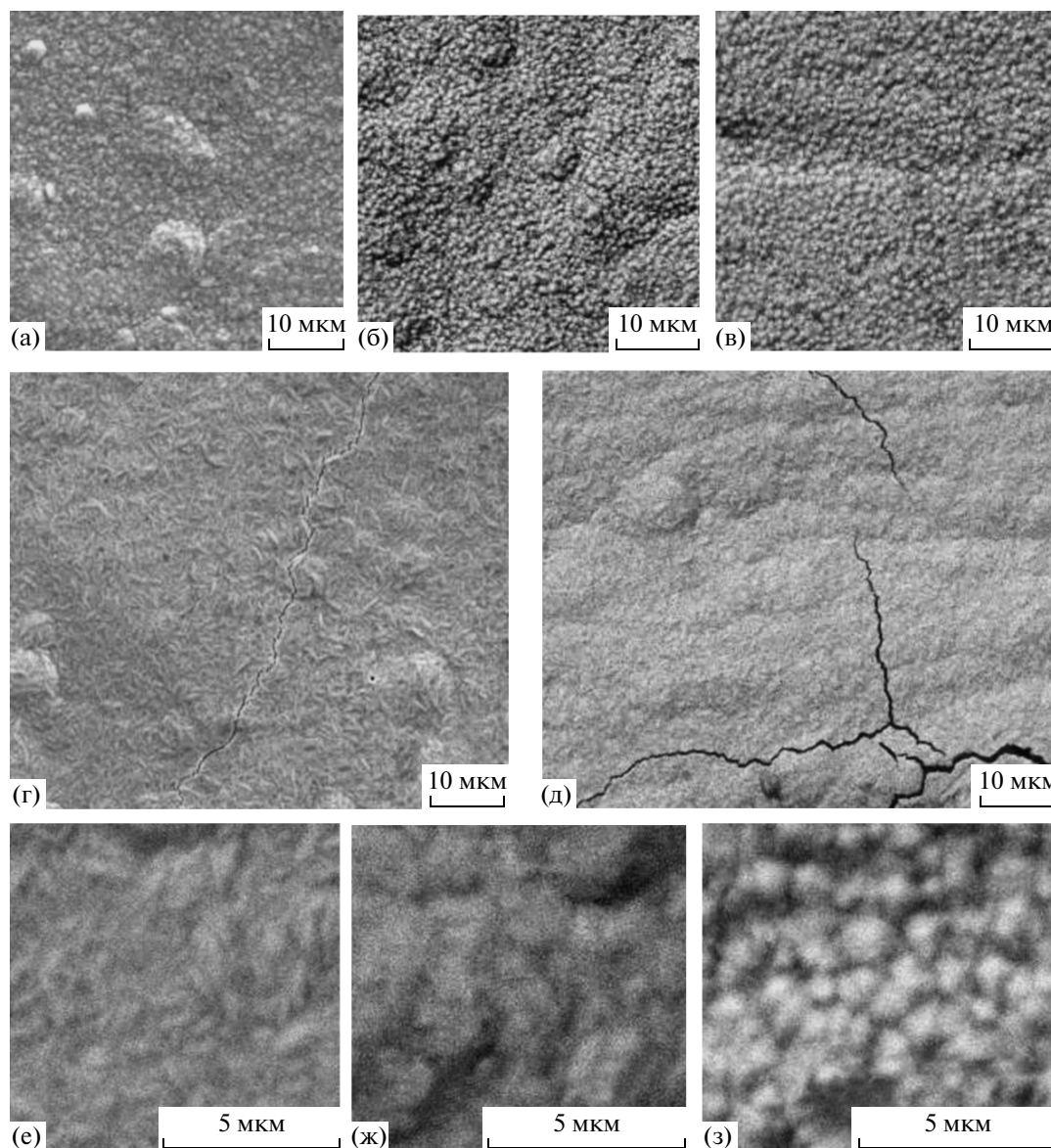


Рис. 3. Микроструктура никелевого покрытия, осажденного из электролитов состава: а – $\text{Ni } 15 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 г дм^{-3} , $\text{pH } 4.8$, $i = 0.5 \text{ А/дм}^2$; б – $\text{Ni } 15 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 15 г дм^{-3} , $\text{pH } 4.8$, $i = 0.5 \text{ А/дм}^2$; в, з – $\text{Ni } 40 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 г дм^{-3} , $\text{pH } 4.8$, $i = 0.5 \text{ А/дм}^2$; г – $\text{Ni } 15 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 15 г дм^{-3} , $\text{pH } 4.8$, $i = 3 \text{ А/дм}^2$; д, е – $\text{Ni } 40 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 г дм^{-3} , $\text{pH } 4.8$, $i = 1.5 \text{ А/дм}^2$; ж – $\text{Ni } 15 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 15 г дм^{-3} , $\text{pH } 4.8$, $i = 6 \text{ А/дм}^2$.

катода образующимся гидроксидом никеля. При увеличении концентрации $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рис. 2б и 2в) доля тока на процесс выделения водорода уменьшается, что можно объяснить стабилизацией значения pH вблизи электрода.

Увеличение концентрации ацетат-ионов приводит к уменьшению поляризации и смещению поляризационных кривых в более электроположительную сторону. Вероятно, это связано с изменением природы комплексов, из которых идет разряд никеля (таблица).

Как следует из рис. 3, морфология никелевых покрытий различна. Для всех составов она отличается гладкой топографией. Варьирование концентраций никеля и ацетата аммония при низкой плотности тока не дает изменений в структуре покрытия (рис. 3а–3в): осадок имеет невыраженную пирамидальную и сферическую форму. Наибольшее влияние на структуру оказывает изменение плотности тока. По мере роста плотности тока при постоянном содержании компонентов ($\text{Ni } 15 \text{ г дм}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 15 г/л , рис. 3б, 3г, 3ж) никелевое покрытие сглаживается, взамен зерен

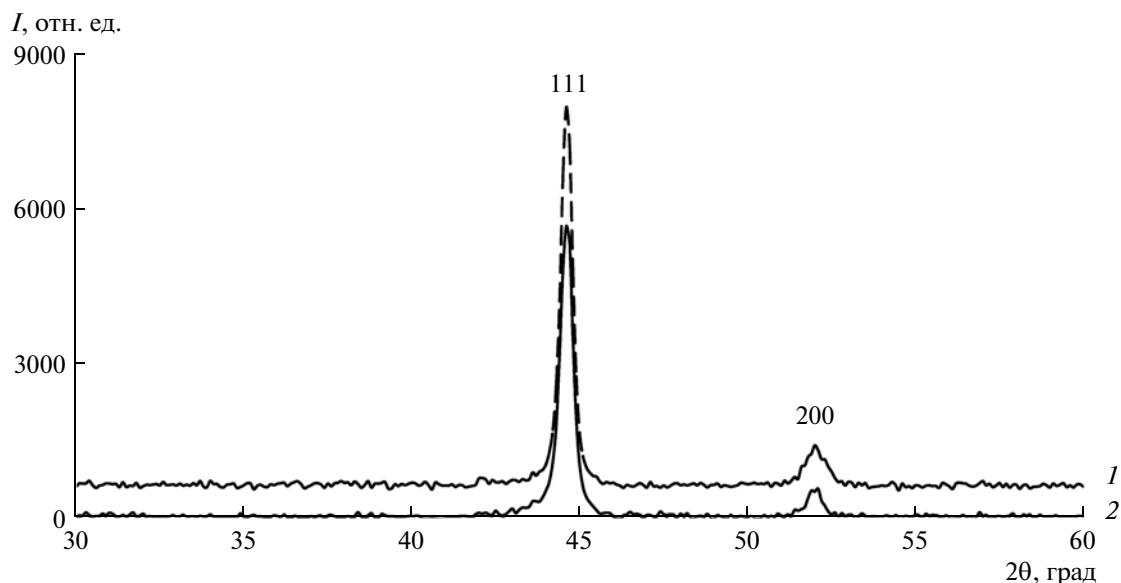


Рис. 4. Фрагменты дифрактограммы никелевого покрытия, осажденного из электролитов состава: 1 – Ni 15 г дм⁻³, CH₃COONH₄ 5 г/л, $i = 0.5$ А/дм² рН 4.8, 2 – Ni 15 г дм⁻³, CH₃COONH₄ 15 г/л, $i = 3$ А/дм².

сферической формы формируется нитевидная или игольчатая структура. Изменение формы зерен происходит уже при увеличении плотности тока до 1.5 А/дм² (рис. 3е, 3з). При плотности тока 6 А/дм² никелевый осадок имеет сглаженный рельеф, при этом практически пропадают границы зерен. Небольшие трещины (рис. 3г, 3д) свидетельствуют о напряженности никелевого покрытия, что можно связать с высоким содержанием ацетат-ионов [2] в электролите никелирования.

Для установления размера кристаллов никеля был проведен рентгенографический анализ исследуемых покрытий. На рис. 4б представлены фрагменты дифрактограмм в области углов 2θ 30°–60°. Установлено, что частицы никеля имеют размер 16–26 нм, причем разбавление рас-

твора приводит к уменьшению размера кристалла. Для ацетатно-хлоридных электролитов характерно усиление рефлекса от плоскости (111) и ослабление линии (200), что приписывается псевдотекстуре [111], которую можно интерпретировать как ([211] + [110]) [2]. Такое развитие текстур связывают [13] с действием водорода ([110]) и гидроксида никеля ([211]).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в покрытиях наблюдаются значительные дефекты структуры. На основании проведенных математических расчетов для электролита состава Ni 15 г дм⁻³ и CH₃COONH₄ 15 г дм⁻³ доля ацетатных комплексов никеля составляет 12.44%, что больше, чем свободных ионов (8.19%) и аммиакатных комплексов (0.6%), что может

Распределение различных комплексных форм в зависимости от концентрации ацетата аммония и ионов никеля (рН ≈ 6)

Концентрация, моль дм ⁻³		Мольная доля, %						
Ni	CH ₃ COONH ₄	Ni ²⁺	Ni(OH) ⁺	Ni(CH ₃ COO) ⁺	Ni(CH ₃ COO) ₂	NiCl ⁺	NiCl ₂	Ni(NH ₃) ₂ ²⁺
0.25	0.06	25.42	0.02	1.12	0.02	24.63	48.74	0.05
0.68	0.06	12.98	0.01	0.49	0.01	20.49	66.00	0.02
1.02	0.06	9.62	0.01	0.34	0	18.37	71.64	0.02
1.36	0.06	7.72	0.01	0.26	0	16.86	75.14	0.01
0.68	0.18	8.19	0.01	8.87	3.57	15.88	62.87	0.60
0.68	0.35	5.46	0.01	12.04	9.86	12.57	59.06	0.99
0.68	0.58	3.43	0.01	13.22	18.92	9.49	53.60	1.34

быть причиной образования напряженных покрытий и их растрескивания. При этом на формирование никелевого осадка значительное влияние оказывает изменение плотности тока.

Выражаем благодарность за обсуждение результатов и помощь в построении математической модели химических равновесий декану химического факультета, к.х.н., доценту Тверского государственного университета Рясенскому Сергею Станиславовичу.

Работа выполнена в рамках задания 3.1.02 Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Механика, техническая диагностика и металлургия” подпрограммы “Гальванические технологии и оборудование”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винченцо А., Каваллотти П.Л. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 771. [Vinchentso A., Kavallotti P.L. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 716.]
2. Долгих О.В., Соцкая Н.В., Зуен Ву Тхи, Котлярова Е.А., Агапов Б.Л. // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2009. Т. 45. С. 636.
3. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Шураева Л.И., Контева Н.И. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. С. 1880.
4. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л.И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1190.
5. Пеганова Н.В., Цупак Т.Е. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. С. 18.
6. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. 45. С. 287.
7. Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М. // Изв. СПГТИ(ТУ). 2013. № 20(46). С. 30.
8. Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М. // Труды БГТУ. 2011. Сер. III. Вып. XIX. С. 20.
9. Рясенский С.С. Математическое моделирование гомогенных химических равновесий. Тверь: Изд. Твер. гос. ун-та, 2011. 120 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
11. Morris D.E., Reed G.L., Short E.L., Slater D.N., Waters D.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 377.
12. Волков А.И. Большой химический справочник. Минск: Соврем. шк. 2005. 608 с.
13. Павлатоу Э.А., Спиреллис Н. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 802. [Pavlatou E.A., Spirellis N. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 745.]