

Исследование процесса никелирования с использованием диаграммы Пурбе

© Д.А. Сулегин, И.И. Юрасова

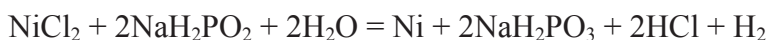
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены результаты теоретического обоснования процессов никелирования. Для объяснения электролиза были использованы принципы построения диаграммы Пурбе. Диаграмма позволяет наглядно и компактно показать возможные электродные процессы и проанализировать области их протекания. Выявлены границы рН при прочих известных параметрах, в пределах которых возможен процесс никелирования.

Ключевые слова: никелирование, диаграмма Пурбе, электролиз, электролит.

Введение. Никель — серебристо-серый металл с едва заметным желтоватым блеском. Его можно равномерно наносить внутри углублений, глухих отверстий и полостей. Он не накапливается на краях и имеет очень высокую износостойкость. Никелевые пленки, содержащие фосфор, имеют исключительную устойчивость к коррозии. Никель часто используется в качестве металлической подложки благодаря своим выравнивающим, сглаживающим и изолирующим свойствам. Он повышает устойчивость металлов к агрессивному воздействию хлорид- и цианид-ионов. Никель обладает низкой пластичностью, поэтому он не рекомендуется для создания гибких конструкций, но вполне применим для покрытия упругих материалов тонкой пленкой. Никелевые покрытия широко применяют как для защиты от коррозии, так и для декоративной отделки в машиностроении, приборостроении, автомобильной, медицинской и электронной промышленности. Покрытия чрезвычайно стойки в растворах щелочей и некоторых кислот ввиду способности никеля к пассивации.

Никелирование проводят химическим или электрохимическим методом [2]. По первому способу никель осаждают как на металлы (Co, Al, Pd, сталь), так и неметаллические материалы, например, стекло, керамику, пластмассы. Реакция восстановления никеля гипофосфитом имеет вид:



При этом способе нанесения покрытие обогащено фосфором и содержит его до 15 %. Легко осаждение никеля начинается на металлах

группы железа, катализирующих этот процесс. Для покрытия менее электроотрицательных металлов (например, меди) необходим контакт этого металла с более активным, то есть создание гальванического элемента. На многие металлы никель не удается нанести химическим путем даже при активировании поверхности и создании гальванических пар.

Электрохимическое никелирование проводится с использованием электролиза раствора никелевой соли. При электролизе удается провести процессы, самопроизвольное протекание которых термодинамически невозможно. Для их проведения требуется энергия. Для осуществления электролиза к электролизеру нужно приложить напряжение [1].

$$U_0 = \varphi_a - \varphi_k + \Sigma U,$$

где φ_a и φ_k — потенциал анода и катода при рабочей плотности тока, ΣU — падение напряжения на преодоление омического сопротивления электролита, электродов, контактов.

Электродные потенциалы представляют собой индивидуальные характеристики электрохимических реакций и зависят от условий их протекания. Разность потенциалов φ_a и φ_k поляризованных электродов называется напряжением разложения электролита U'

$$U' = \varphi_a - \varphi_k = \varphi_{a,p} - \varphi_{k,p} + \eta_a + \eta_k,$$

где $\varphi_{a,p}$ и $\varphi_{k,p}$ — равновесные потенциалы анода и катода, η_a и η_k — перенапряжения анодной и катодной реакции. Разница равновесных потенциалов электродных реакций $\varphi_{a,p} - \varphi_{k,p} = U_0$ называется обратимым напряжением разложения электролита. Последнее численно равно ЭДС электрохимической цепи, в которой протекает реакция, обратная реакции при электролизе.

Бельгийский исследователь в области коррозии Марсель Пурбе предложил представлять термодинамические данные, касающиеся электрохимического и коррозионного поведения металлов в водных средах, в форме компактных сводных диаграмм потенциал — рН [3]. Диаграммы позволяют оценить возможность протекания процесса коррозии для всех технически важных металлов. Они наглядно показывают условия (области потенциалов и рН), при которых металл термодинамически устойчив, либо может реагировать, образуя ионы, оксиды или комплексные соединения, и в этом их преимущество. В последнее время получили распространение комплексные исследования, в том числе и с использованием диаграмм Пурбе, для разработки отдельных моделей коррозионных процессов. Аналогичная диаграмма, составленная для процесса электролиза, позволит описать многокомпонентную

систему как единое целое, выявить границы изменения при электролизе такого важного параметра как рН, прогнозировать возможность протекания электродных процессов, что в свою очередь поможет систематизировать многочисленный материал по электрохимическому осаждению никеля, представленный в литературе.

Для термодинамического обоснования процессов необходимо выбрать систему с ограниченным числом компонентов. Поэтому в эксперименте мы использовали состав, содержащий сульфат, хлорид никеля и борную кислоту. Этот электролит был предложен Уоттсом еще в 1913 году [2]. Представленные в литературе составы включают именно эти обязательные компоненты и варьируют в небольших количествах различные органические и неорганические добавки. Диаграмма должна учитывать все виды равновесий в системе. Термодинамической системой будем считать электролизер, содержащий водный раствор солей никеля, борную кислоту и инертные (выполненные из углерода) электроды.

Основными компонентами системы являются сульфат никеля, хлорид никеля, борная кислота и углерод. При осаждении контролировались рН растворов, температура и катодная плотность тока.

Целью работы было наблюдение осаждения никеля из раствора и теоретическое обоснование электродных процессов в данных условиях.

Состав исходного электролита. Для приготовления электролита были взяты следующие вещества в граммах: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 35; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 5; H_3BO_3 – 3; H_2O – 100. Электролиз проводился при $\text{pH} = 4,8$; температуре $50 \pm 1^\circ\text{C}$, силе тока в 1 А при напряжении 15 В. Плотность тока при этом составила $12,5 \text{ А/дм}^2$.

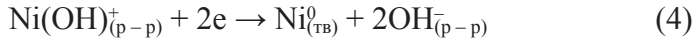
Процессы диссоциации сульфата и хлорида никеля протекают полностью, так что в растворе присутствуют ионы Ni^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- . Борная кислота относится к слабым электролитам [3]. Ее диссоциацию учтем лишь по первой ступени, тогда в растворе присутствуют ионы и частицы — H^+ , H_2BO_3 , H_3BO_3 . Кроме того, необходимо учесть процессы гидролиза солей никеля, которые протекают со смещением рН среды в кислотную область и образованием ионов $\text{Ni}(\text{OH})^+$. Концентрации всех ионов и частиц приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрации частиц в растворе электролита

Ион	Ni^{2+}	SO_4^{2-}	$\text{Ni}(\text{OH})^+$	Cl^-	H^+	H_3BO_3	H_2BO_3	H_2O
C, [моль/л]	1,23	1,05	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,35	10^{-5}	0,39	$1,42 \cdot 10^{-5}$	55,02

Рассмотрим катодные процессы. К отрицательно заряженному катоду, выполненному из углерода, подойдут катионы Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{OH})^+$, H^+ и диполи воды водородным полюсом. Восстановление перечисленных ионов протекает по следующим полуреакциям:



Равновесие первой реакции не зависит от pH среды и описывается уравнением Нернста для электродов первого рода:

$$\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \bar{a}_{\text{Ni}^{2+}}, \quad (5)$$

где $\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0$ — стандартный электродный потенциал никеля; $\bar{a}_{\text{Ni}^{2+}}$ — отнесенная активность ионов никеля в растворе. Стандартная активность ионов равна единице, и уравнение (5) принимает вид

$$\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}} = \varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}. \quad (6)$$

Активность ионов в растворе можно определить, зная коэффициент активности — γ , значения которого для большинства ионов приведены в литературе [4]. Линия, характеризующая этот процесс, на диаграмме будет параллельна оси pH.

Равновесия (2) и (3) зависят от pH и описывается уравнением Нернста для водородного электрода:

$$\varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}} = \varphi_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}^0 - 0,059\text{pH} \quad (7)$$

Протонов в растворе в $5,5 \cdot 10^6$ раз меньше, чем молекул воды, однако подвижность протона значительно выше подвижности всех остальных катионов [7], что объясняется эстафетным механизмом его перемещения [1]. Кроме того, реакцию (2) следует записать в форме разряда иона гидроксония:



и потому как для процесса (3), так и для (8) необходимо дополнительно затратить энергию на разрыв связи Н — О. Обе реакции происходят с выделением газообразного водорода, смещают рН в сторону увеличения, описываются одним уравнением Нернста. Отличие их только в том, что реакция (3) показывает возможность получения гидроксогрупп у катода и возможность связывания иона никеля в труднорастворимый гидроксид никеля. Будем рассматривать процесс разряда водорода в виде уравнения (8), справедливого в области рН < 7.

Ионов $\text{Ni}(\text{OH})^+$ в растворе мало, их подвижность невелика, однако их концентрация может расти вследствие протекания реакции (3). Поэтому учтем данное равновесие и запишем для него уравнение Нернста:

$$\varphi_{\frac{\text{Ni}(\text{OH})^+}{\text{Ni},\text{OH}^-}} = \varphi_{\frac{\text{Ni}(\text{OH})^+}{\text{Ni},\text{OH}^-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ni}(\text{OH})^+_{(p-p)}}}{a_{\text{Ni}_{\text{ТВ}}} \cdot a_{(\text{OH})^-_{(p-p)}}}. \quad (9)$$

Учитывая, что активность твердых фаз равна единице и $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, получим:

$$\varphi_{\frac{\text{Ni}(\text{OH})^+}{\text{Ni},\text{OH}^-}} = \varphi_{\frac{\text{Ni}(\text{OH})^+}{\text{Ni},\text{OH}^-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}(\text{OH})^+} + \frac{0,059}{2} \text{pOH}. \quad (10)$$

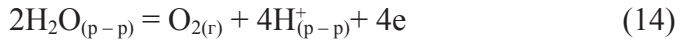
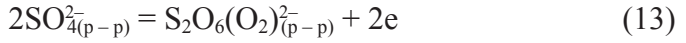
Вблизи катода может протекать ионно-молекулярная реакция, влияющая на концентрацию ионов осаждаемого металла:



Равновесие этой реакции зависит как от концентрации ионов никеля в прикатодном пространстве, так и от рН раствора. На диаграмме Пурбе этому процессу отвечают линии, параллельные оси потенциалов, так как он лишь опосредованно влияет на смещение потенциала осаждения металла, а по существу прекращает катодный процесс восстановления металла вследствие низкой скорости диффузии ионов в твердой фазе [8]. То есть диаграмма включает условия образования на поверхности электродов пленок труднорастворимых соединений.

Рассмотрим анодные процессы. К положительно заряженному аноду подойдут ионы SO_4^{2-} , Cl^- и H_2BO_3^- . Молекулы воды обращены к аноду кислородным полюсом. Окисление этих частиц может быть описано следующими полуреакциями:





В литературе нет данных по окислению ионов и молекул борной кислоты. Принимая во внимание высокую степень окисления бора, низкую концентрацию анионов и молекул борной кислоты, будем считать, что в окислительных процессах эти частицы не участвуют, хотя и могут адсорбироваться на аноде, снижая эффективность анодного процесса. Процессы (15) и (16) могут протекать лишь при очень высоких температурах в присутствии большого количества кислорода на поверхности графита. Они протекают, например, при электролизе расплава глинозема, проводимого при 1000 °С при силе тока в 100 000 А. В нашем случае, действительно, графитовый анод не подвергался какому-либо разрушению. Поэтому рассматривать реакции (15 — 16) для построения диаграммы не будем.

Сульфат-иона в растворе много. Сера находится в максимальной степени окисления (+6) и для дальнейшего окисления требует значительных затрат энергии. Атомы кислорода в виде двухзарядных ионов тетраэдрически окружают ион серы (IV), придавая всему сульфат-иону свойства неполярной частицы, в которой плотность заряда распределена равномерно. Окислению в таком случае подвергнется ион кислорода и потенциал этого процесса определится следующим соотношением:

$$\varphi_{\frac{\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}}} = \varphi_{\frac{\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}(p-p)}^2}{a_{\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}(p-p)}} \quad (17)$$

После преобразований и с учетом поправки на активность сульфат-иона получим:

$$\varphi_{\frac{\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}}} = \varphi_{\frac{\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (18)$$

Потенциал хлорного электрода, отвечающего уравнению (12) определяется следующим образом:

$$\varphi_{\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}^-}} = \varphi_{\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}^-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\bar{P}_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}, \quad (19)$$

где \bar{P}_{Cl_2} — относительное парциальное давление хлора над раствором электролита; $a_{\text{Cl}^-}^2$ — активность ионов хлора в растворе. Так как относительное парциальное давление хлора над раствором очень мало, уравнение (19) можно представить в следующем виде:

$$\varphi_{\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}^-}} = \varphi_{\frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}^-}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (20)$$

Для реакции окисления воды (14) потенциал кислородного электрода определяется:

$$\varphi_{\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}} = \varphi_{\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}}^0 - 0,059 \text{pH} \quad (21)$$

С учетом табличных данных значения стандартных электродных потенциалов [3], коэффициентов активностей ионов в растворах [4], условий проведения эксперимента $T = 323\text{K}$ и граничных условий pH для электродов, зависящих от концентрации протонов (реакции 4, 8, 14), рассчитаем значения потенциалов всех протекающих процессов. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица электродных потенциалов

№	Полуреакция	$\varphi_{\frac{\text{ОФ}}{\text{ВФ}}}, \text{В}$	$a_i,$ моль/л	$\varphi_{\frac{\text{ОФ}}{\text{ВФ}}}, \text{В}$	
				pH = 0	pH = 14
1	$\text{Ni}_{(\text{p-p})}^{2+} + 2e = \text{Ni}_{(\text{тв})}^0$	-0,234	0,086	-0,268	-0,268
2	$\text{Ni}(\text{OH})_{(\text{p-p})}^+ + 2e \rightarrow \text{Ni}_{(\text{тв})}^0 + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^-$	+0,089	$3,15 \cdot 10^{-5}$	+0,365	-0,055
3	$2\text{H}_3\text{O}_{(\text{p-p})}^+ + 2e = \text{H}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p-p})}$	0,000	$1 \cdot 10^{-5}$	0,000	-0,896
4	$2\text{Cl}_{(\text{p-p})}^- = \text{Cl}_{2(\text{r})} + 2e$	+2,358	0,245	+1,397	+1,397
5	$2\text{SO}_{4(\text{p-p})}^{2-} = \text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)_{(\text{p-p})}^{2-} + 2e$	+1,961	0,074	+1,888	+1,888
6	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p-p})} = \text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{(\text{p-p})}^+ + 4e$	+1,229	$1 \cdot 10^{-5}$	+1,229	+0,333
7	$\text{Ni}_{(\text{p-p})}^{2+} + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^- = \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$	—	$4,31 \cdot 10^{-7}$	—	—
8	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + 2e \rightarrow \text{Ni}_{(\text{тв})}^0 + 2\text{OH}_{(\text{p-p})}^-$	-0,077	$4,31 \cdot 10^{-7}$	+0,077	-0,749

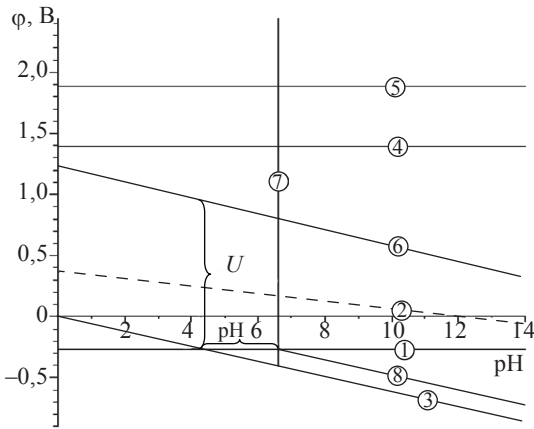


Рис. 1. Исследование процесса никелирования с использованием диаграммы Пурбе

Построение диаграммы Пурбе. Нанесем полученные потенциалы на поле диаграммы в координатах $\varphi = f(\text{pH})$. Диаграмма представлена на рисунке. Линии соответствуют процессам, представленным в табл. 2.

Используя значение произведения растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$, определяем концентрацию гидроксогрупп в растворе, при которой происходит образование осадка труднорастворимого соединения $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

$$\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2,$$

$$a_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{a_{\text{Ni}^{2+}}}}.$$

Величина pH образования осадка — 6,57 при стандартных условиях. И так как растворимость веществ с ростом температуры возрастает, концентрация гидроксогрупп при 323 К будет несколько выше данного значения. Следовательно, при $\text{pH} > 6,6$ на электродах происходит осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$. И процесс никелирования прекращается. Можно добавить линию, связанную с восстановлением никеля из твердой фазы гидроксида никеля, но начало этой прямой возможно лишь от значений $\text{pH} = 6,57$ в сторону увеличения pH раствора (линия 8).

Полученная диаграмма для приведенного выше состава показывает принципиальную возможность осаждения никеля из раствора данного электролита. Для этого нужно поддерживать pH среды в области 4,0 — 6,6. Теоретическое значение величины напряжения, достаточного для начала электролиза — 1,164 В. При этом анодный процесс связан с окислением воды, а катодный процесс — с восстановлением никеля. Справедливо ожидать протекания реакции (4) на катоде (линия 2 на рисунке) и возможно она протекает, но концентрация ионов $\text{Ni}(\text{OH})^+$ в 10^4 раз меньше, чем ионов никеля, и вклад этого процесса будет незначительным, поэтому на диаграмме этот процесс представлен пунктирной линией 2.

Диаграмма Пурбе содержит только термодинамические данные. Она не дает информации о скоростях реакций. В присутствии других

ионов возможны дополнительные процессы, например, связывание ионов металлов в комплексы или образование гидроксо солей никеля, а также соединений нестехиометрического состава.

На практике разряд ионов никеля сопровождается значительной поляризацией, то есть выделение металла на катоде начинается при более низком значении потенциала, чем стандартный или рассчитанный с учетом концентрации ионов никеля в растворе. Выяснению причин этой повышенной поляризации посвящено много исследований и было предложено несколько, далеко не совпадающих, объяснений. По одним данным катодная поляризация выражена лишь в начальный момент осаждения металла и в дальнейшем мало зависит от плотности тока. С повышением температуры перенапряжение так же снижается. Так, в момент начала выделения никеля катодная поляризация составляет 0,33 В при 15 °С и снижается до 0,05 В при 95 °С [2]. Высокую катодную поляризацию в момент начала выделения металла объясняют выделением этих металлов в метастабильной форме и необходимостью затраты дополнительной энергии на перевод их в устойчивое состояние. Другие исследователи приписывают особую роль водородной пленке, образующейся в результате совместного разряда водорода и затрудняющей процесс агрегации мелких кристаллов никеля. В катодном пространстве происходит повышение рН среды и возможное образование труднорастворимых соединений никеля. Оседание их на границах кристаллов металла препятствует укрупнению последних. Эффект перенапряжения иногда приписывается большой энергии активации процесса дегидратации ионов никеля при выделении на катоде. Поляризацию объясняют оседанием на катоде чужеродных частиц, так как поляризация заметно снижается при непрерывной зачистке катода [8].

Все эти вопросы рассматривает кинетика этих процессов и, так как данные системы представляют собой гетерогенные многокомпонентные и многопараметрические системы, задача выявления определяющих факторов на скорость осаждения, качество покрытия и энергоёмкость электролиза решается нелегко. Можно еще раз подчеркнуть, что необходимым условием процесса является его термодинамическая обоснованность, но этого далеко не достаточно, чтобы процесс пошел. Необходимо досконально рассматривать механизм электродных процессов. Проанализировать чистоту исходных компонентов, возможность образования стехиометрических и нестехиометрических труднорастворимых осадков и многие другие факторы, влияющие на электролиз.

Выводы. 1. В данной работе был применен термодинамический подход для описания возможности процесса электролитического никелирования с использованием диаграммы Пурбе.

2. Теоретически обоснован выбор рН при нанесении никелевого покрытия. Область рН, в которой возможен процесс никелирования из данного электролита при $T = 323 \text{ K}$, составляет 4,0 — 6,6. При $\text{pH} < 4,0$ на катоде восстанавливается водород, при $\text{pH} > 6,6$ катод пассивируется образованием пленки труднорастворимого соединения $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

3. Диаграмма Пурбе наглядно представляет информацию о возможных электродных процессах. Она компактна и удобна для анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Краснов К.С. *Физическая химия*. В 2 кн., Т. 2. Москва, Высшая школа, 3-е изд., 2001, 319 с.
- [2] Даркен М. *Физическая химия металлов*. Москва, Металлургиздат, 1960, 582 с.
- [3] Лидин Р.А., ред. *Константы неорганических веществ. Справочник*. Москва, Дрофа, 2008, 685 с.
- [4] Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии*. Киев, Наукова Думка, 1987, 750 с.
- [5] Балакай В.И., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В. и др. *Журнал прикл. химии*, 2009, Т. 82, вып. 2, с. 262 — 267.
- [6] Дамаскин Б.Б. *Электрохимия*. Москва, Высшая школа, 1987, 295 с.
- [7] Равдель А.А., Пономарева А. М., ред. *Краткий справочник физико-химических величин*, Санкт-Петербург, Иван Федоров, 2002, 240 с.
- [8] Jayashree R.S., Vishnu Kamath, *J. Mater. Chem*, 1999, № 9, pp. 961 — 963.
- [9] Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В., Линок Е.В., Бондаренко Г.Р. *Журн. Сиб. Фед. Университета. Химия*. 2011, т. 4, № 4, с. 329 — 338.
- [10] Nam K.W., Kim K.B. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149 (3), pp. 346 — 349.

Статья поступила в редакцию 26.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Сулегин Д.А., Юрасова И.И. Исследование процесса никелирования с использованием диаграммы Пурбе. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/791.html>

Сулегин Дмитрий Андреевич родился в 1993 г. Студент МГТУ им. Н.Э.Баумана.

Юрасова Ирина Игоревна окончила МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1989 г. Канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э.Баумана. Автор 12 научных работ в области химии изотопов.