

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ

©2014 Н. Д. Соловьева, И. И. Фролова, Д. А. Легкая

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет им. Гагарина Ю. А.», пл. Свободы, д. 17, 413100 Энгельс, Саратовская обл., Россия
e-mail: tepeti@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2014 г.

Аннотация. Изучены физико-химические свойства электролита никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3M + H_3BO_3 в зависимости от концентрации борной кислоты в диапазоне температур от 25 °С до 55 °С. На основании анализа концентрационной зависимости вязкости и электропроводности, а также энтальпии активации вязкого течения изучаемых электролитов, высказано предположение о возможности образования комплексного соединения ионов никеля с борной кислотой.

Ключевые слова: электролит никелирования, борная кислота, вязкость, электропроводность, энтальпия активации вязкого течения, комплексообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое никелирование — один из наиболее распространенных процессов гальванотехники [1, 2], является постоянным объектом совершенствования технологии, изучения кинетики и механизма процесса. Работы ведутся в плане поиска новых составов электролитов [3—9], изменения режима электролиза [10, 11]. Скорость электроосаждения металлов и свойства формируемых покрытий во многом обусловлены качественным и количественным составом электролита. Взаимное расположение молекул в жидкости, т. е. структура также зависит от природы, концентрации компонентов электролита и его температуры. Совокупность взаимодействий между компонентами в растворах влияет на кинетику электродных процессов. Выявление взаимосвязи скорости электрохимических реакций со структурными превращениями в растворе позволяет определить оптимальные параметры электрохимического процесса, в частности, электроосаждения никеля.

Цель настоящей работы состояла в исследовании физико-химических свойств малокомпонентного электролита никелирования, обосновании его оптимального состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовался малокомпонентный и низкоконцентрированный электролит никелирования со-

става $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3M + H_3BO_3 ХМ. Содержание борной кислоты варьировалось от 0.16 М до 0.647 М. Концентрационный диапазон определялся областью практического использования борной кислоты в электролитах нанесения металлического покрытия. В изучаемых электролитах исследовались вязкость, плотность и электропроводность в диапазоне температур от 25 °С до 55 °С. Температура поддерживалась с точностью 0.5 °С с помощью термостата U-15. Кинематическая вязкость (ν) измерялась вискозиметром ВПЖ-2м, электропроводность (χ) — кондуктометром лабораторным КЛ-С-1, плотность (d) — набором денсиметров АОН-1. Динамическая вязкость (η) рассчитывалась по уравнению $\eta = \nu \cdot d$. Проводилось 3—5 параллельных опытов. Воспроизводимость экспериментальных результатов оценивалась с помощью критерия Кохрена при использовании трех выборок результатов эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что растворение в воде компонентов электролитов электроосаждения металлов и сплавов значительно влияет на структуру растворителя [12—14]. Согласно спектральным исследованиям наиболее приемлемой моделью данной структуры является модель воды в форме искаженной тетраэдрической сетки водородных связей [15, 16]. Крупные однозарядные ионы, такие как K^+ ,

Cl⁻, Г, оказывают разупорядочивающее, а многозарядные ионы (Ni²⁺, SO₄²⁻) — структурирующее действие на растворитель. Конкурирующее воздействие вводимых ионов на структуру воды и, соответственно, на процессы гидратации ионов, ассоциации в растворе приводят к неоднозначной зависимости физико-химических свойств электролитов от концентрации компонентов. Наличие в электролите соединений, обладающих комплексобразующими свойствами, оказывает дополнительное воздействие на структуру раствора. Превращения, происходящие в растворе, отражаются на таких структурочувствительных свойствах электролитов, как вязкость, плотность, электропроводность.

В литературных источниках высказываются предположения об образовании комплексных соединений в электролитах, содержащих H₃BO₃ в качестве буферной добавки [17]. Борная кислота имеет слоистую триклинную решетку, в которой молекулы связаны в плоские слои. Кислотные свойства H₃BO₃ обусловлены протеканием реак-

ции: B(OH)₃ + H₂O = B(OH)₄⁻ + H⁺. Установлено [18], что водные растворы H₃BO₃ являются смесью полиборных кислот. Можно предположить, что введение данной кислоты оказывает структуроразрушающее действие на H₂O.

Для выявления действия H₃BO₃ на процессы, происходящие в малокомпонентном и низкоконцентрированном электролите никелирования, измерялись кинематическая вязкость (ν), электропроводность (χ) и плотность (d) (табл. 1) изучаемых растворов.

На рис. 1, 2 представлены зависимости динамической вязкости и электропроводности электролита никелирования от концентрации H₃BO₃.

С введением в электролит, содержащий соли сульфата и хлорида никеля, борной кислоты в количестве 0.16 моль·л⁻¹ динамическая вязкость (η) раствора возрастает (рис. 1). Однако дальнейший рост концентрации борной кислоты приводит к снижению динамической вязкости, кривая η , C_{H₃BO₃} проходит через минимум, положение которого зависит от температуры электролита.

Таблица 1. Значение плотности (d , г/см³) электролита никелирования состава NiSO₄·7H₂O — 0.5M, NiCl₂·6H₂O — 0.3 M и H₃BO₃ — X M

		d , г/см ³					
t , °C \ C _{H₃BO₃} , M	0.16	0.243	0.323	0.404	0.485	0.566	0.647
25	1.124	1.122	1.126	1.128	1.130	1.133	1.135
30	1.122	1.120	1.122	1.126	1.126	1.129	1.129
35	1.118	1.117	1.118	1.124	1.122	1.127	1.127
40	1.115	1.113	1.114	1.121	1.118	1.125	1.121
45	1.113	1.110	1.112	1.119	1.116	1.119	1.120
50	1.110	1.108	1.110	1.116	1.114	1.116	1.118
55	1.108	1.106	1.108	1.110	1.112	1.114	1.116

Уменьшение динамической вязкости изучаемого раствора может быть связано с разрушающим действием H₃BO₃ на структуру воды с разрушением водородных связей. При этом происходит изменение скорости переноса ионов, в частности, ионов водорода и снижение проводимости раствора (рис. 2). При увеличении концентрации более 0.323 моль·л⁻¹ и более 0.404 моль·л⁻¹ соответственно для температур от 40 °C до 55 °C и от 25 °C до 35 °C наблюдается возрастание η , причиной кото-

рого может быть образование комплексных соединений H₃BO₃ с ионами никеля. Этому диапазону концентрации H₃BO₃ и температур электролита отвечает немонотонное изменение электропроводности (рис. 2).

Изменение положения максимума кривых η , C_{H₃BO₃} и сглаживание его при температуре 55 °C (рис. 1) может свидетельствовать о влиянии температуры на устойчивость образуемого комплекса в электролитах изучаемого состава.

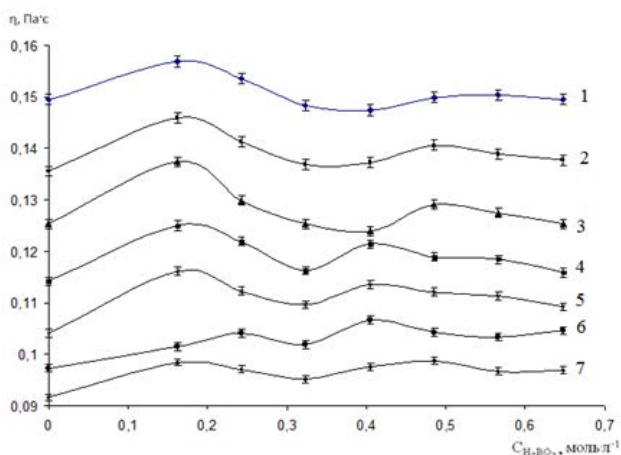


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости электролитов никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 0.5 \text{ M}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} — 0.3 \text{ M}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3 — X \text{ M}$ от концентрации H_3BO_3 при температурах, °C: 25 (1); 30 (2); 35 (3); 40 (4); 45 (5); 50 (6); 55 (7)

Концентрационная зависимость динамической вязкости (η) должна соотноситься с изменением энергетических затрат процесса вязкого течения. Поэтому представляло интерес изучить энтальпию активации вязкого течения (ΔH_η^*), характеризующую величину потенциального барьера перехода молекул растворителя из одного положения равновесия в другое [14]. Расчет величины ΔH_η^* проводился из анализа температурной зависимости кинематической вязкости изучаемых растворов в координатах $\lg \nu$, $1/T$ (рис. 3) по уравнению:

$$\Delta H_\eta^* = 2,3R \cdot \frac{d \lg \nu}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Полученные значения ΔH_η^* подтверждают упорядочивающее действие H_3BO_3 на структуру исследуемых растворов до концентрации $0.404 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (ΔH_η^* воды составляет $16.26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [14]) и позволяют высказать предположение

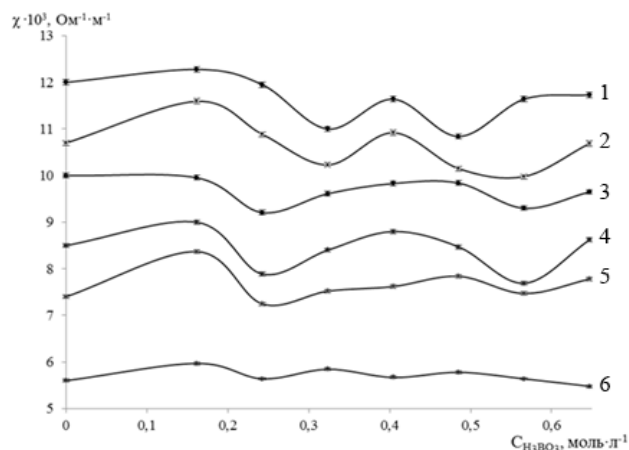


Рис. 2. Зависимость электропроводности электролитов никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 0.5 \text{ M}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} — 0.3 \text{ M}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3 — X \text{ M}$ от концентрации H_3BO_3 при температурах, °C: 1) 25, 2) 35, 3) 40, 4) 45, 5) 50, 6) 55

о структурировании раствора в диапазоне концентраций $\text{H}_3\text{BO}_3 0.404 — 0.485 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (табл. 2), которое может быть связано с комплексобразованием в электролите. Известно, что ионы никеля существуют в воде в виде аквакомплексов с координационным числом 6 и 4 [19, 20]. Увеличение концентрации борной кислоты в составе электролита, вероятно, приводит к вытеснению молекул H_2O из аквакомплекса, образуется комплекс, содержащий в качестве лиганд молекулы воды и борной кислоты. Рост концентрации H_3BO_3 в водном электролите более $0.485 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ может сопровождаться усилением разрушающего действия на систему водородных связей в структуре воды ($\Delta H_\eta^* = 11.47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $0.566 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и последующим формированием новой структуры полиборных кислот [18] ($\Delta H_\eta^* = 12.74 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $0.647 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Зависимость величины ΔH_η^* для раствора с концентрацией $\text{H}_3\text{BO}_3 0.404 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ от температуры свидетельствует о нестабильности образующегося комплекса в изучаемом диапазоне температур.

Таблица 2. Значение ΔH_η^* электролита никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 0.5 \text{ M}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} — 0.3 \text{ M}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3 — X \text{ M}$

		ΔH_η^* , кДж·моль ⁻¹						
$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$, M		0.16	0.243	0.323	0.404	0.485	0.566	0.647
t , °C	25—55	13.38	11.47	11.47		12.74	11.47	12.74
	25—35				12.23			
	40—55				19.11			

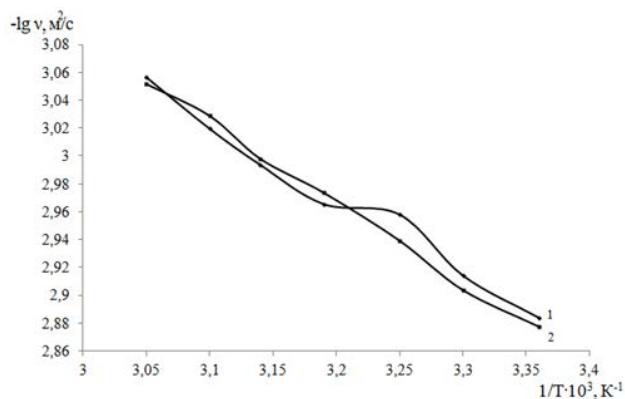


Рис. 3. Зависимость $\lg v, 1/T$ в электролите никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — 0.404 (1), 0.485 (2) М

Таким образом, установленная концентрационная зависимость электропроводности и вязкости малокомпонентного раствора никелирования от содержания борной кислоты и рассчитанные величины энтальпии активации вязкого течения в изучаемых составах электролитов свидетельствуют о возможности образования комплексных соединений ионов Ni^{2+} с борной кислотой в данных электролитах. Выявлен диапазон концентраций H_3BO_3 , от 0.404 до 0.485 М, представляющий интерес для практического использования в мало-концентрированном электролите никелирования, содержащего $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — X М, как обладающий достаточно высокой электропроводностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальванотехника/справочник. [под ред. А. М. Гинберга]. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Цупак Т. Е., Бек Р. Ю., ДзиеУей, Шураева Л. И. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 855.

4. Шептицка Б. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 805.

5. Перельгин Ю. П., Киреев С. Ю., Липовский В. В., Ягниненко Н. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. № 2. С. 14.

6. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.

7. Соцкая Н. В., Долгих О. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 3. С. 514.

8. Бинскаускене Э. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 4. С. 372.

9. Долгих О. В., Ву Тхи Зуен, Литвинова Е. А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей молодых ученых. Том I. Саратов: ГАОУ ДПО «СарИПКИПРО», 2011. С. 82.

10. Пеганова Н. В. Автореф. дисс. ... на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 2008. 17 с.

11. Соловьева Н. Д., Танайлова И. А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей молодых ученых. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. С. 93—96.

12. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Издательство АН СССР, 1957. 182 с.

13. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

14. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.

15. Бушуев Е. Г., Лященко А. К. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 38.

16. Юхневич Г. В. // Журнал структурной химии. 1984. Т. 28. № 2. С. 71.

17. Медведев Г. И., Макрушин Н. А., Хамуньела В. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 8. С. 1276—1281.

18. Каранетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.

19. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: Учебник для хим. и химико-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1994. 608 с.

20. Кузнецов Н. Т., Степин Б. Д., Алибберова Л. Ю., Рукк Н. С. Комплексные соединения. Методическое пособие. М.: МИТХТ, 2002 г.

Соловьева Нина Дмитриевна — д. т. н., профессор, зав. кафедрой «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»; тел.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

Фролова Ирина Ильинична — аспирант кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»; тел.: (8453) 953553, e-mail: tepsstu@mail.ru

Solov'yova Nina D. — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department «Technology of electrochemical productions», Engels Technological Institute (branch) FGBOU VPO «Saratov Technical University named after Gagarin Y. A.»; tel.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

Frolova Irina I. — Postgraduate Student of the Department «Technology of electrochemical productions», Engels Technological Institute (branch) FGBOU VPO «Saratov Technical University named after Gagarin Y. A.»; tel.: (8453) 953553, e-mail: tepsstu@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ

Легкая Дарья Александровна — аспирант кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»; тел.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

Legkaya Darya A. — Postgraduate Student of the Department «Technology of electrochemical productions», Engels Technological Institute (branch) FGBOU VPO «Saratov Technical University named after Gagarin Y. A.»; tel.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru