

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ АСПАРАГИНАТНЫХ И СУКЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2012 О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Л. В. Сапронова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, Воронеж, 394006 Россия

Поступила в редакцию 13.03.2012 г.

Аннотация. Исследована кинетика восстановления ионов никеля из аспарагинатных и сукцинатных электролитов. Показано, что независимо от природы лиганда изучаемый процесс является необратимым, имеет адсорбционные осложнения и протекает в режиме смешанной кинетики с преобладающим контролем стадии переноса заряда. В разряде участвуют все существующие в растворе комплексы. Природа органической кислоты влияет в основном на скорость процесса и его кинетические характеристики: с увеличением прочности комплексных частиц коэффициент переноса заряда растет, а константа скорости переноса заряда уменьшается. В сукцинатных электролитах заметный вклад в суммарный ток дает реакция выделения водорода.

Ключевые слова: никель, электровосстановление, кинетика, комплексы, аспарагиновая кислота, янтарная кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы в настоящее время успешно применяются для создания металлических покрытий с широким спектром функциональных свойств. Возможности управления свойствами покрытий базируются на изучении кинетики процессов электровосстановления ионов металла. Одним из эффективных способов воздействия на процесс катодного осаждения является введение в электролит различных органических и неорганических лигандов. Однако выбор их для конкретного электролита представляется довольно сложной задачей, поскольку возможность существования ионов металла в виде комплексов различной прочности значительно усложняет равновесный состав электролита и может непредсказуемо повлиять на кинетику процесса осаждения и свойства покрытий. В работах [1, 2] показана перспективность использования в качестве лигандов аминокарбоновых кислот, а в [3, 4] — дикарбоновых. Целью данной работы являлось сравнительное исследование кинетических закономерностей электроосаждения никеля из растворов с янтарной ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) и аспарагиновой ($\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-COOH}$) кислотами. Выбранные кислоты имеют одинаковую длину углеродной цепи, но различаются природой функциональных групп, что значительно влияет на состав

и прочность образуемых ими комплексов с ионами никеля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в электролитах состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + x \text{ M H}_2\text{L}$ (рН 5.5), где L — Succ^{2-} или Asp^{2-} . Концентрацию органических кислот изменяли от 0.02 до 0.60 моль/л. Растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Нужного значения рН достигали прибавлением 10%-ного раствора NaOH и контролировали универсальным иономером ЭВ-74 (точность ± 0.05).

Поляризационные кривые снимали методом линейной вольтамперометрии при помощи потенциостатического комплекса ИПС-Сомраст в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих электродов применяли литой никель статичный ($s = 0.45 \text{ см}^2$) и вращающийся дисковый ($s = 0.71 \text{ см}^2$), вспомогательного — платину большой площади. Электрод сравнения — хлоридсеребряный. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Перед исследованиями рабочий электрод зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали мягкой замшей, обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электрод тщательно про-

мывали дистиллированной водой. Подготовленный электрод опускали в раствор, дожидались установления постоянного значения потенциала, принимаемого за стационарное (E_{st}), а затем регистрировали потенциодинамические кривые с выбранной скоростью сканирования потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проследим влияние концентрации органических кислот C_{H_2L} в исследуемых электролитах никелирования на стационарный потенциал рабочего электрода. Значения E_{st} приведены в табл. 1, откуда следует, что он становится заметно более отрицательным с ростом C_{H_2L} .

Типичные циклические вольтамперограммы, регистрируемые в исследуемых аспарагинатных и сукцинатных электролитах никелирования, показаны на рис. 1. Они характеризуются наличием катодного максимума в области потенциалов $-0.96 \dots -1.12$ В, отвечающего процессу восстановления ионов Ni(II), а также слабо выраженного анодного при $E = 0.2 \dots 0.3$ В, отвечающего растворению Ni-покрытия. Зависимости величин плотности тока пика (i_p) и потенциала пика (E_p) от концентрации органических кислот, скорости развертки потенциала и скорости вращения дискового электрода (ВДЭ) имеют критериальный характер. Поэтому определение механизма процесса электроосаждения никеля возможно с помощью анализа зависимости параметров поляризационных кривых от перечисленных факторов [5].

Зависимости тока пика от концентрации органических кислот $i_p = f(C_{H_2L})$ приведены на рис. 2. Особенностью растворов с янтарной кислотой

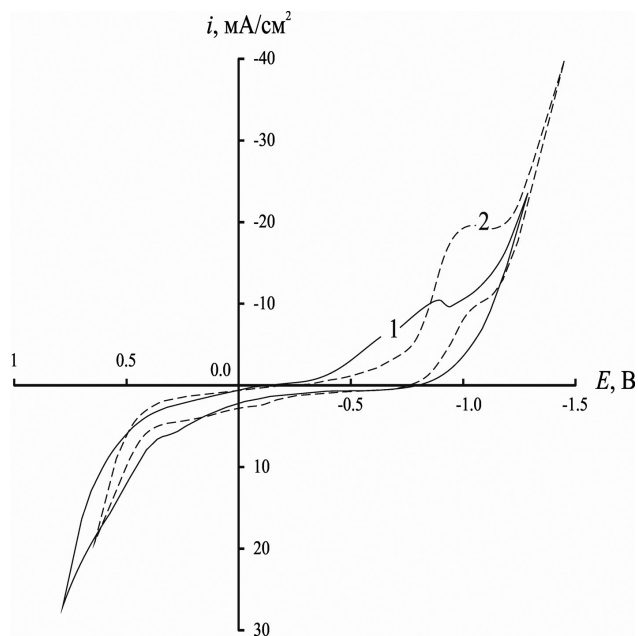


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, полученные в электролитах никелирования состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M H}_2\text{L}$, где L^{2-} : 1 — Asp^{2-} ; 2 — Succ^{2-} ($v = 0.05 \text{ В/с}$)

является ускорение реакции в широком интервале концентраций $0.02 \dots 0.10 \text{ M}$. При $C_{H_2L} = 0.2 \text{ M}$ наблюдается небольшое снижение скорости процесса. Для растворов с аспарагиновой кислотой, наоборот, рост скорости реакции происходит в небольшом интервале концентраций $0.02 \dots 0.04 \text{ M}$. С увеличением концентрации аминокислоты скорость катодного процесса снижается. Прямой пропорциональности между скоростью процесса и концентрацией органических кислот не наблюда-

Таблица 1. Влияние концентрации органических кислот на стационарный потенциал никелевого электрода, потенциал катодного пика

$C_{H_2L}, \text{ M}$	H_2Asp		H_2Succ	
	$E_{st}, \text{ В}$	$E_p, \text{ В}$	$E_{st}, \text{ В}$	$E_p, \text{ В}$
0.02	0.076 ± 0.004	-1.06 ± 0.02	0.045 ± 0.008	-0.97 ± 0.01
0.04	0.063 ± 0.006	-1.12 ± 0.03	0.035 ± 0.003	-0.99 ± 0.01
0.08	0.048 ± 0.007	-1.05 ± 0.01	0.033 ± 0.004	-1.02 ± 0.03
0.10	0.031 ± 0.005	-0.97 ± 0.02	0.027 ± 0.009	-1.05 ± 0.01
0.20	0.017 ± 0.007	-0.96 ± 0.01	0.029 ± 0.006	-0.96 ± 0.01
0.60	0.009 ± 0.004	-1.12 ± 0.01	—*	—*

* — раствор нестабилен (ограниченная растворимость янтарной кислоты)

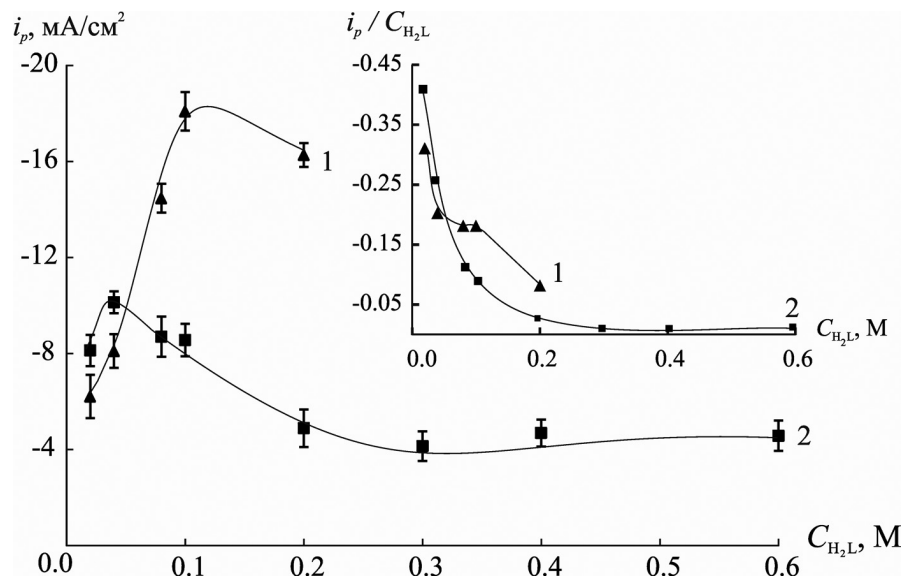


Рис. 2. Зависимости плотности катодного тока пика поляризационных кривых и параметра i_p/C_{H_2L} (врезка) от концентрации органических кислот: 1 — H₂Succ; 2 — H₂Asp ($v = 0.05$ В/с)

ется. Значения концентрационного критерия Семерано $X_C = (\partial \lg i_p / \partial \lg C_{H_2L})_v$ составляют -0.25 и $+0.49$ для аспарагинатного и сукцинатного электролитов соответственно. Значения параметра $X_C < 1$ указывают на наличие адсорбционных осложнений процесса. Об этом же свидетельствует и быстрый рост отношения i_p/C_{H_2L} при малых концентрациях кислот (см. врезку к рис. 2). В изменении потенциала пика определенной закономерности выявить не удалось (табл. 1).

Исследования влияния скорости сканирования потенциала (v) и скорости вращения дискового электрода (ω) на параметры катодных вольтамперограмм проводили в электролитах, содержащих изомольные концентрации органических кислот. Было установлено, что для обеих исследуемых систем ток пика с увеличением скорости сканирования потенциала растет пропорционально $v^{1/2}$ (рис. 3а), что характерно для обратимых процессов, контролируемых как диффузией, так и стадией переноса заряда. При этом значение скоростного критерия Семерано $X_v = (\partial \lg i_p / \partial \lg v)_C$ для аспарагинатного электролита близко к 0.5, а для сукцинатного $X_v = 0.36$, что указывает на необратимость процесса восстановления ионов никеля в этом растворе [6]. Вместе с тем, потенциал пика в обоих электролитах при увеличении скорости сканирования потенциала становится более отрицательным и линейно зависит от $\lg v$ (рис. 3б). Это является свидетельством в пользу контроля процесса стадией переноса заряда.

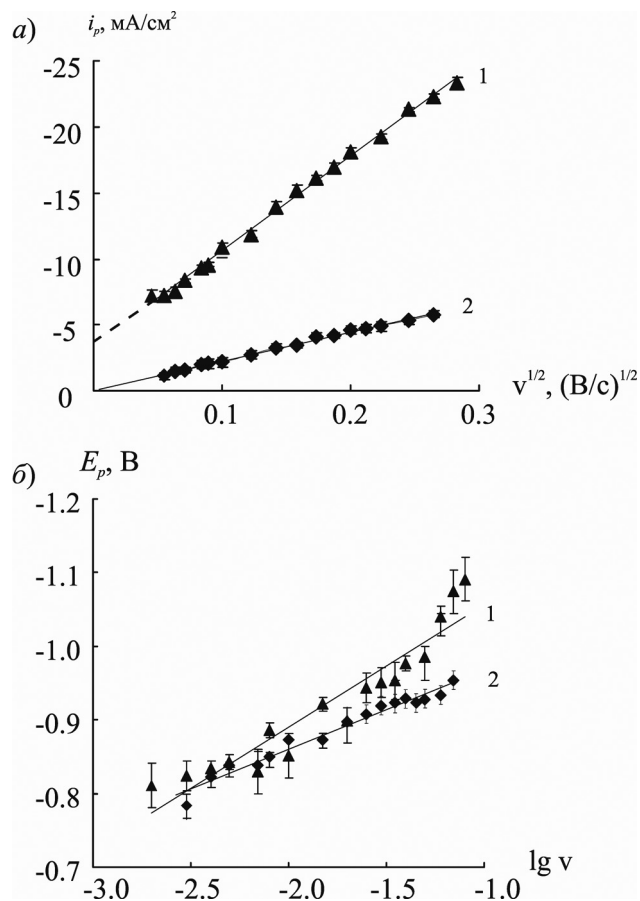


Рис. 3. Влияние скорости развертки потенциала на плотность тока пика (а) и потенциал пика (б) вольтамперограмм, полученных в электролитах никелирования состава $0.08M NiCl_2 + 0.20M H_2L$, где L^{2-} : 1 — Succ²⁻; 2 — Asp²⁻

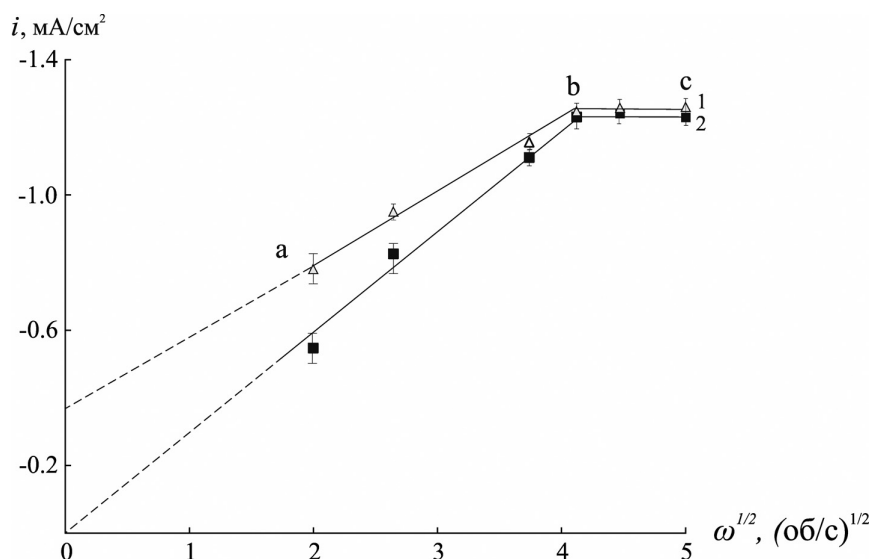


Рис. 4. Влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока пика вольтамперограмм, полученных в электролитах никелирования состава 0.08 M NiCl₂ + 0.20M H₂L, где L²⁻: 1 — Succ²⁻; 2 — Asp²⁻ (ν = 0.05 В/с)

Для уточнения механизма процесса проанализировали влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока катодного пика в исследуемых электролитах никелирования (рис. 4). На зависимостях $i_p = f(\omega^{1/2})$ можно выделить два линейных участка. Участок bc, наблюдаемый при высоких скоростях вращения дискового электрода (17—25 об/с), характеризует протекание процесса электровосстановления в кинетическом режиме. Вместе с тем, пропорциональность $i_p \sim \omega^{1/2}$ в широком диапазоне скоростей вращения (участок ab) свидетельствует о наличии диффузионных ограничений. Таким образом, можно предположить, что электровосстановление ионов никеля протекает в режиме смешанной кинетики. Отметим, что зависимости $i_p = f(\nu^{1/2})$ и $i_p = f(\omega^{1/2})$ экстраполируются в начало координат только в случае раствора, содержащего аспарагиновую кислоту. Для сукцинатного электролита этого не наблюдается, что указывает на наличие некоего побочного процесса. Им может быть выделение водорода, в том числе и из молекул кислоты [7].

На основании экспериментальных зависимостей параметров вольтамперограмм от скорости развертки потенциала были рассчитаны основные кинетические характеристики процесса осаждения никеля, такие как коэффициент переноса заряда αn_α и гетерогенную константу скорости переноса заряда k_s , используя уравнения [5, 8]:

$$\alpha n_\alpha = - \frac{2.3RT}{F(\partial E_p / \partial \lg \nu)}$$

и

$$k_s = \frac{4.405i_p}{nFC_{Ni} \exp \left[- \frac{\alpha n_\alpha F}{RT} (E_p - E_{st}) \right]}$$

Найдено, что коэффициенты αn_α составляют 0.59 и 0.36 для аспарагинатного и сукцинатного электролитов, а соответствующие им величины k_s равны $1.7 \cdot 10^{-12}$ и $9.1 \cdot 10^{-9}$ см/с.

Полученные характеристики относятся ко всему процессу в целом. Вместе с тем, равновесный состав комплексных электролитов никелирования достаточно сложен. Согласно литературным данным [3, 4, 9, 10], ионы никеля в исследуемых растворах могут существовать в виде аквакомплексов Ni(H₂O)₆²⁺, а также в виде комплексов с анионами органических кислот. В аспарагинатных электролитах образуются хелатные комплексы NiAsp⁰ и NiAsp₂²⁻, в которых координация лиганда осуществляется по одной карбоксильной группе и аминогруппе [11]. У сукцинат-ионов склонность к комплексообразованию с никелем выражена значительно слабее. Они координируются в виде неустойчивых 7-членных циклов с образованием комплексов NiSucc⁰; имеется также упоминание о возможности существования более прочных комплексов с протонированной формой лиганда NiHSucc⁺ [4, 10, 12].

Определить поля преобладания того или иного вида комплексных частиц можно с помощью термодинамического анализа ионных равновесий,

Таблица 2. Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с аспарагиновой и янтарной кислотами

Электролит	Равновесие	lg K [10]	Равновесие	lg β
Аспарагинатный	$H^+ + Asp^{2-} \rightleftharpoons HAsp^-$	9.60	$Ni^{2+} + Asp^{2-} \rightleftharpoons NiAsp^0$ $Ni^{2+} + 2Asp^{2-} \rightleftharpoons NiAsp_2^{2-}$	7.12 [10] 12.39 [10]
	$H^+ + HAsp^- \rightleftharpoons H_2Asp^+$	3.70		
	$H^+ + H_2Asp^+ \rightleftharpoons H_3Asp^+$	1.34		
Сукцинатный	$H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons HSucc^-$	5.64	$Ni^{2+} + Succ^{2-} \rightleftharpoons [NiSucc]^0$	1.84 [3, 10] 2.56 [5]
	$H^+ + HSucc^- \rightleftharpoons H_2Succ^-$	4.21	$Ni^{2+} + HSucc^- \rightleftharpoons [NiHSucc]^+$	7.88 [11] 6.39 [5]

реализующихся в данных электролитах. Эти равновесия с указанием соответствующих констант приведены в табл. 2. Термодинамический анализ проведен с использованием уравнений материального баланса по ионам никеля и лигандов, протонного равновесия и условия электронейтральности по стандартной процедуре, описанной в [13].

Полученные распределительные диаграммы для исследуемых систем показаны на рис. 5, откуда видно, что при $C_{Ni} < 0.08$ М в обоих растворах преобладают аквакомплексы $Ni(H_2O)_6^{2+}$. При больших концентрациях в сукцинатных электролитах ионы никеля практически полностью находятся в виде наиболее прочных комплексов $NiHSucc^+$ (рис. 5а), а в аспарагинатных с ростом концентрации аминокислоты происходит накопление моно-, а затем и билигандных комплексов с анионом кислоты (рис. 5б).

Равновесный состав исследуемых электролитов можно количественно охарактеризовать с помощью функции Бьеррума, которая представляет собой среднее координационное число ионов металла в растворе:

$$\bar{n} = \frac{[L^{2-}] \cdot \partial \Phi(L) / \partial [L^{2-}]}{\Phi(L)},$$

где $\Phi(L) = 1 + \sum m \cdot \beta_m [L^{2-}]^m$ — функция, характеризующая глубину протекания комплексообразования в данной системе; $m = 1, 2$. Значения функции Бьеррума для различных концентраций исследуемых кислот представлены в табл. 3.

Сложность ионного состава исследуемых электролитов ставит вопрос о природе электроактивного комплекса. Здесь возможны следующие варианты:

- все существующие в растворе комплексы разряжаются параллельно;
- разряжается какой-либо один тип комплексов, а остальные переходят в него в результате предшествующей химической реакции.

Для ответа на этот вопрос мы воспользовались подходом, предложенным авторами [14]. Он осно-

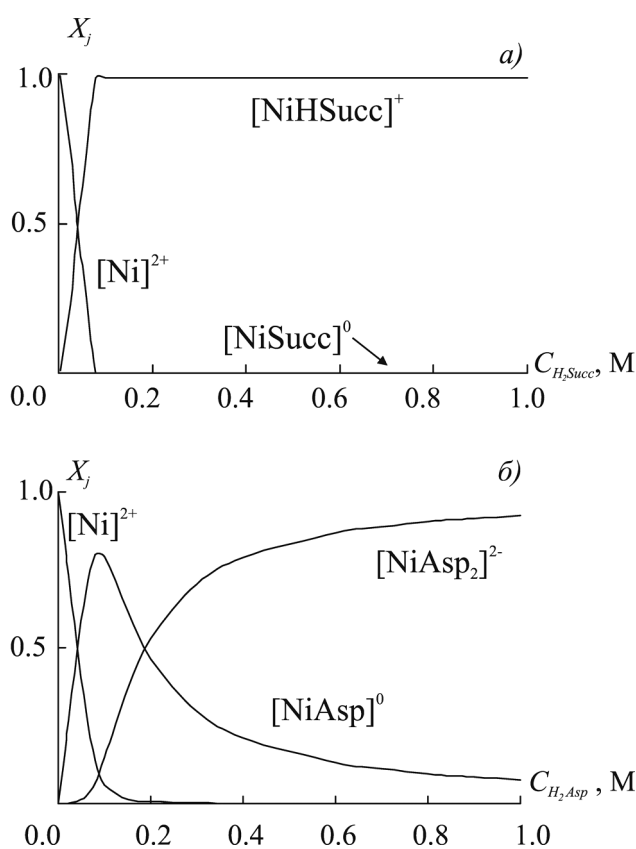


Рис. 5. Зависимости долей комплексов никеля в электролитах состава 0.08М NiCl₂ + xМ H₂L (pH 5.5) от концентрации органических кислот

Таблица 3. Среднее координационное число ионов металла (\bar{n}) и среднее координационное число по разряжающему иону (\bar{k}) в аспарагинатных и сукцинатных электролитах никелирования

C_{H_2L}, M	Электролит			
	аспарагинатный		сукцинатный	
	\bar{n}	\bar{k}	\bar{n}	\bar{k}
0.02	0.25	0.12	0.25	0.02
0.04	0.49	0.49	0.50	0.44
0.08	0.93	0.85	0.99	0.92
0.10	1.09	1.14	1.00	1.00
0.20	1.52	1.42	1.00	1.00
0.60	1.87	1.96	1.00	—*

ван на расчете среднего координационного числа по разряжающему иону \bar{k} из экспериментальных зависимостей стационарного потенциала рабочего электрода и плотности тока при постоянном потенциале $i_{(-)}$ от концентрации лиганда по уравнению:

$$\bar{k} = \frac{\partial \ln i_{(-)}}{\partial \ln [L^{2-}]} + \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L^{2-}]} + \frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{st}}{\partial \ln [L^{2-}]}$$

и сопоставлении полученных зависимостей $\bar{k} = f(C_{L^{2-}})$ и $\bar{n} = f(C_{L^{2-}})$. Значения параметра \bar{k} , найденные для различных концентраций исследуемых кислот, приведены в табл. 3. Из ее анализа следует, что величины \bar{n} и \bar{k} практически совпадают. Этот факт говорит о том, что электроактивными являются те же самые частицы, которые находятся в объеме электролита или в прикатодном слое. При этом оказалось, что с увеличением прочности комплексных частиц коэффициент переноса заряда αn_α растет, а константа скорости переноса заряда k_s снижается.

На основании проведенного анализа были предложены схемы процесса электроосаждения

никеля из растворов с янтарной и аспарагиновой кислотами (рис. 6).

Согласно этим схемам, в обоих электролитах процесс восстановления ионов никеля является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен адсорбцией молекул кислот и комплексных частиц, а также побочной реакцией выделения водорода, вклад которой особенно велик в сукцинатном электролите за счет дополнительного разряда молекул кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С. В., Герасимова О. О. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 510.
2. Иванов С. В., Троцюк И. В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 3. С. 265.
3. Urbanska J. // Analytica chimica acta. 1992. V. 259. С. 311.
4. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. № 4. С. 10.
5. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.
6. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. Inc. 2001. P. 833.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. С. 552.
8. Будене Ю., Сурвилене А., Сурвила А. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 4. С. 443.
9. Nur Azam Badarulzaman // J. Coat. Technol. Res. 2010. V. 7. № 6. P. 815.
10. Новый справочник химика и технолога: в 7 т. — Т.3: Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
11. Корнев В. И., Семенова М. Г., Меркулов Д. А. // Координационная химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 527.
12. Буков Н. Н. Автореф. дис. ... док. хим. наук. Краснодар, 2007. 31 с.
13. Батлер Д. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 446.
14. Никитенко В. Н., Литовченко К. И., Кублановский В. С. // Украинский химический журнал. 1987. Т. 53. № 3. С. 265.

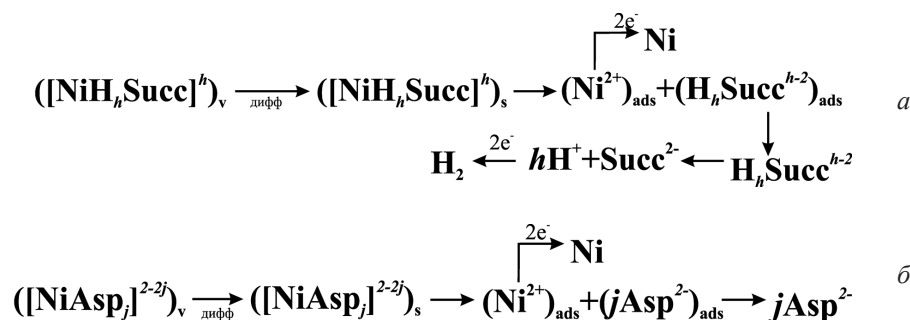


Рис. 6. Схемы процесса электроосаждения никеля из растворов с янтарной (а) и аспарагиновой кислотами (б)

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — аспирантка 1-го года обучения кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Sotskaya Nadezhda V. — PhD (Chem.), associate professor of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. — PhD (Chem.), assistant of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Sapronova Lyudmila V. — the postgraduate student, Physical Chemistry chair, Voronezh State University