

УДК 544.642:544.6.018.4

## IONIZATION OF NICKEL IN NICKEL TARTRATE ELECTROLYTES

ANTSIKHOVICH I.V., CHERNIK A.A.  
*Belarusian State Technological University*  
*antihovich.irina@gmail.com*

The effect of various factors (current density, the concentration of electrolyte components) on the current efficiency, nickel oxidation and basic electrokinetic parameters has been studied. It has been revealed that nickel ionization process must be conducted at a temperature of 50 °C and current densities of up to 0,4 A/cm<sup>2</sup>. Lowering the temperature to 20 °C leads to decreasing the anodic current efficiency by 20–30%. The depth of nickel oxidation in tartrate electrolyte ranges from 3,7 · 10<sup>-4</sup> to 5 · 10<sup>-6</sup> cm. The composition of electrolyte solution and the temperature have a significant impact on the value of oxidation depth. The limiting stage of dissolving nickel is electrochemical one.

## ИОНИЗАЦИЯ НИКЕЛЯ В ТАРТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НИКЕЛИРОВАНИЯ

АНТИХОВИЧ И.В., ЧЕРНИК А.А.  
*Белорусский государственный технологический университет*  
*antihovich.irina@gmail.com*

Изучение влияния различных факторов (плотности тока, концентрации компонентов электролита) на выход по току, глубину окисления никеля и основные электрокинетические параметры позволило установить, что процесс ионизации никеля необходимо осуществлять при температуре 50 °C и плотностях тока до 0,4 А/см<sup>2</sup>. Понижение температуры до 20 °C приводит к уменьшению анодного выхода по току на 20–30 %. Глубина окисления никеля в тартратных электролитах колеблется в диапазоне от 3,7·10<sup>-4</sup> до 5·10<sup>-6</sup> см. Состав раствора и температура электролита оказывают значительное влияние на величину глубины окисления. Лимитирующая стадия растворения никеля – электрохимическая.

Основными направлениями развития технологии электрохимического осаждения никелевого покрытия является поиск экологичных составов, обладающих высокой буферной емкостью и улучшенными эксплуатационными свойствами [1]. Стабильность электролита никелирования зависит от особенностей катодного осаждения и растворения никелевых анодов, которые склонны к пассивации, вследствие чего их растворение протекает при значительной анодной поляризации. Пассивация анодов является крайне нежелательным процессом, так как в процессе электроосаждения происходит обеднение электролита по никелю [2, 3].

Цель работы – изучить кинетические особенности ионизации никеля в тартратном электролите никелирования.

Концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в электролите варьировалась в диапазоне 0,25–1,35 моль/дм<sup>3</sup>, тартрат Na-K ( $\text{tart}^{2-}$ ) 0,05–0,9 моль/дм<sup>3</sup>, значение pH поддерживалось pH-метром pH-150 на уровне 2–3. Необходимое значение pH электролитов устанавливали концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или NaOH.

### ***Методология исследований***

Электрохимические исследования осуществляли с помощью потенциостата IPC-Pro-M в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Температура поддерживалась с помощью жидкостного термостата 5OK-20/0.05-03 с точностью поддержания температуры  $\pm 0,5$  °C. Анодами служила никелевая лента толщиной 1,5 мм из металлургического никеля марки Н0. Величину выхода по току определяли гравиметрическим методом.

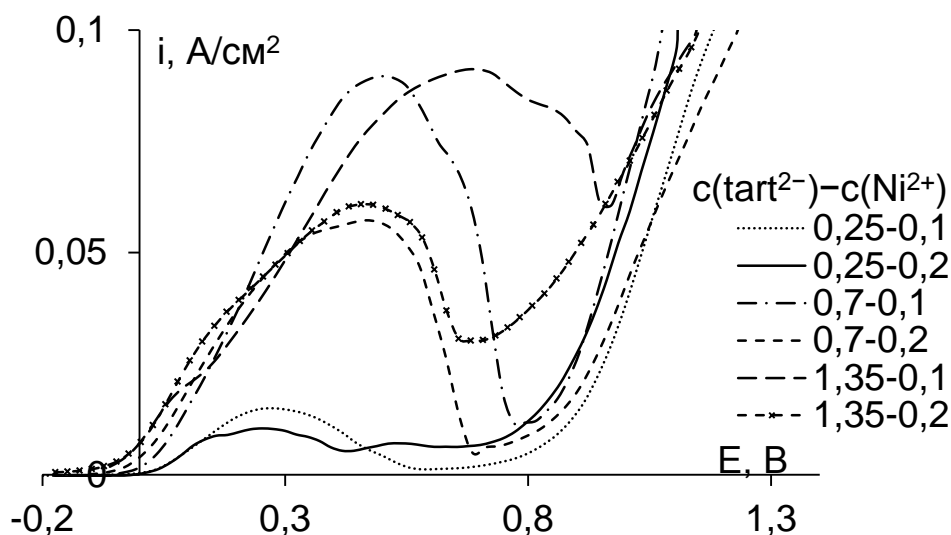
Для установления влияния концентрации электролита и температуры на процесс окисления никеля (изменение потенциала и выхода по току) использовалась эмпирическая модель. Математическое описание процессов осуществлялось в виде уравнения регрессии:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3, \quad (1)$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  – переменные, соответственно концентрация комплексообразующей и буферной добавки (сегнетовой соли), моль/дм<sup>3</sup>; концентрация никеля в пересчете на металл (смеси сульфата и хлорида никеля), моль/дм<sup>3</sup>; температура, °C;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  – коэффициенты модели, которые определяют на основании результатов эксперимента.

### Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации тартрат-иона и никеля на анодные поляризационные кривые на никелевом электроде при температуре 20 °С представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Влияние концентрации тартрат-иона (0,1; 0,2 моль/дм<sup>3</sup>) и никеля (0,25; 0,7; 1,35 моль/дм<sup>3</sup>) на анодные поляризационные кривые на никелевом электроде при температуре 20 °С

Установлено, что увеличение концентрации тартрат-иона (рисунок 1) уменьшает пик окисления на 0,005 А/см<sup>2</sup> при концентрации никеля 0,25 моль/дм<sup>3</sup> и на 0,03 А/см<sup>2</sup> при концентрациях никеля 0,7 и 1,35 моль/дм<sup>3</sup>, что способствует увеличению анодного выхода по току (табл. 1).

При увеличении температуры в электролите с низким содержанием никеля 0,25 моль/дм<sup>3</sup> на анодной кривой наблюдается небольшой пик окисления в области потенциалов ~0,1 В (таблица 2), что вероятно связано с образованием NiO, при этом анодная поляризация уменьшается на 0,5 В при увеличении температуры на 40 °С (с 30 до 70 °С) при плотности тока 0,05 А/см<sup>2</sup>. При температуре 60–70 °С пик окисления отсутствует. В более концентрированных составах пик окисления лежит в области 0,08–0,15 В и до плотности тока 0,05 А/см<sup>2</sup>, что вероятно связано с образованием оксида никеля более высокой валентности – Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Количество электричества, поглощенное электродом при поляризации до состояния полной пассивации и глубина окисления никеля, представлены в таблице 2.

Таблица 1. Выход по току анодный ( $\pm 1,5\%$ ) в зависимости от плотности тока и состава сульфатно-хлоридно-тарtratного электролита при температурах 20 и 50 °С

Т, °С	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Ni <sup>2+</sup> , моль/дм <sup>3</sup>								
		0,25		0,7			1			
		tart <sup>2-</sup> , моль/дм <sup>3</sup>								
		0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	
20	0,04	63,6	78,4	71,9	79,1	78,4	78,4	69,4	78,4	
	0,08	68,2	71,6	73,1	83,2	80,1	75,0	75,6	76,7	
	0,28	–	59,9	–	81,3	74,0	76,0	36,1	74,5	
	0,4	–	40,2	–	80,7	49,4	–	64,2	54,9	
50	0,04	79,1	100,0	52,1	90,0	100,0	92,0	76,9	100,0	
	0,08	80,5	100,0	75,6	84,5	88,6	100,0	78,0	100,0	
	0,28	–	100,0	–	81,8	100,0	100,0	99,6	100,0	
	0,4	–	100,0	–	95,1	99,8	100,0	100,0	100,0	

Таблица 2. Токи и потенциалы пиков анодных поляризационных кривых и глубина окисления никеля

tart <sup>2-</sup>	Ni <sup>2+</sup> 0,25 моль/дм <sup>3</sup>					Ni <sup>2+</sup> 0,7 моль/дм <sup>3</sup>			
	Т, °С	E <sub>реак</sub> , В	i <sub>реак</sub> , А/см <sup>2</sup>	Q, мА·ч	$\delta \cdot 10^5$ , см	E <sub>реак</sub> , В	i <sub>реак</sub> , А/см <sup>2</sup>	Q, мА·ч	$\delta \cdot 10^5$ , см
0,2	20	0,245	0,010	0,163	2,01	0,471	0,057	1,467	18,13
	30	0,129	0,009	0,210	2,60	0,202	0,027	0,399	4,93
	40	0,143	0,005	0,059	0,73	0,351	0,053	1,351	16,69
	50	0,162	0,013	0,124	1,53	0,137	0,010	0,122	1,51
	Ni <sup>2+</sup> 1 моль/дм <sup>3</sup>					Ni <sup>2+</sup> 1,35 моль/дм <sup>3</sup>			
0,1	20	0,55	0,008	3,019	37,31	0,674	0,091	1,644	20,31
	30	0,331	0,065	1,347	16,64	0,518	0,064	1,218	15,06
	40	0,139	0,019	0,257	3,18	0,231	0,058	1,192	14,73
	50	0,148	0,038	0,465	5,75	0,283	0,070	1,627	20,11
	55	0,169	0,042	0,317	3,81	0,154	0,018	0,162	2,01
0,2	20	0,165	0,03	0,368	20,53	0,461	0,061	1,596	19,73
	30	0,13	0,037	0,355	4,39	–	–	–	–
	40	0,078	0,024	0,216	2,67	0,082	0,023	0,204	2,52
	50	0,09	0,03	0,380	4,70	0,015	0,007	0,037	0,46
	55	0,064	0,038	0,325	4,01	0,006	0,008	0,055	0,68

Почти 100 % анодный выход по току наблюдается в электролитах с высоким содержанием тарtrat-иона (0,2–0,3 моль/дм<sup>3</sup>) и повышенных температурах (40–50 °С). Поэтому для поддержания анода в рабочем состоянии, при использовании тарtratных электролитов, необходимо сохранять соотношение площадей катода к аноду не менее 1:1,5.

Глубина окисления никеля в тартратных электролитах колеблется в диапазоне от  $3,7 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-6}$  см. Состав раствора и температура электролита оказывают значительное влияние на величину глубины окисления. Повышение температуры на  $30^\circ\text{C}$  уменьшает глубину окисления на порядок при концентрации никеля  $1-1,35$  моль/дм<sup>3</sup> и тартрат-иона  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, а также при концентрации никеля  $0,7$  моль/дм<sup>3</sup> и тартрат-иона  $0,2$  моль/дм<sup>3</sup> и на 2 порядка при концентрации никеля  $1,35$  моль/дм<sup>3</sup> и тартрат-иона  $0,2$  моль/дм<sup>3</sup>.

Полученные в таблице 2 данные были обработаны посредством линейного уравнения регрессии. Установлено, что увеличение концентрации никеля на  $1$  моль/дм<sup>3</sup>, температуры на  $10^\circ\text{C}$  и концентрации тартрат-иона на  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> способствует увеличению анодного выхода по току на  $8,7$ ,  $6,6$  и  $4,52\%$  соответственно. Увеличение плотности тока на  $0,01$  А/см<sup>2</sup> вызывает уменьшение анодного выхода по току на  $2\%$ .

Основные электрокинетические параметры для тартратных электролитов (ток обмена никеля, коэффициенты  $a$  и  $b$ ) определялись графическим методом из полулогарифмических поляризационных кривых. Установлено, что коэффициент  $a$  изменяется незначительно от  $0,1$  до  $0,29$  В. Коэффициент  $b$  реакции ионизации никеля в уравнении Тафеля находится в интервале от  $0,10$  до  $0,13$  В, что свидетельствует о замедленности стадии переноса электрона. Ток обмена никеля в тартратных растворах составляет  $2,9 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

### Выводы

Изучение влияния различных факторов (плотности тока, концентрации компонентов электролита) на выход по току, глубину окисления никеля и основные электрокинетические параметры позволило установить, что процесс ионизации никеля необходимо осуществлять при температуре  $50^\circ\text{C}$  и плотностях тока до  $0,4$  А/см<sup>2</sup>. Лимитирующая стадия растворения никеля – электрохимическая.

### Литература

- [1] Fumitaka, S. Nickel electroplating bath using malic acid as a substitute agent for boric acid / S. Fumitaka, K. Keisuke, N. Yuzuru, K. Koichi, S. Yuichi // Metal Finish. – V. 105, №12. – 2007. – P. 34–38, 59, 60.
- [2] Мамаев, В. И. Никелирование: учебное пособие. Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 192 с.
- [3] Хейфец, В. Л. Электролиз никеля / В. Л. Хейфец, Т. В. Грань. – М.: Металлургия, 1975. – 333 с.