

Балюева Ольга Иннокентьевна,
магистрант, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: tep@angtu.ru

Власенко Ольга Эдуардовна,
магистрант, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: tep@angtu.ru

Сосновская Нина Геннадьевна,
к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: sosnina148@mail.ru

Истомина Наталия Владимировна,
д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: prorector@angtu.ru

**ВЛИЯНИЕ 4-ХЛОР-N-(2,2,2-ТРИХЛОР-1-ГИДРОКСИЭТИЛ)
БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ НИКЕЛЯ**
Balueva O.I., Vlasenko O.E., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V.
**EFFECT OF 4-CHLORO-N-(2,2,2-TRICHLORO-1-HYDROXYETHYL)
BENZOLSULFONAT TO ELECTROCRYSTALLIZATION NICKEL**

Аннотация. Исследовано влияние 4-хлор-n-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил) бензолсульфонамида на качество никелевых покрытий. Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии исследована кинетика зародышеобразования и роста никелевого осадка из сульфатного электролита с органической добавкой. Установлено, что начальная стадия электрокристаллизации никеля из электролита Уоттса с добавкой 4-хлор-n-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил) бензолсульфонамида включает в себя процесс мгновенного зародышеобразования и рост стабильных никелевых кластеров в условиях лимитирующей диффузии.

Ключевые слова: никелирование, блескообразователи, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия.

Abstract. The effect of 4-chlorine-n-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl) benzene sulfonamide on the quality of Nickel coatings was studied. The Kinetics of nucleation and growth of Nickel precipitate from sulphate electrolyte with organic additive was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. It is established that the initial stage of electrocrystallization of Nickel from watts electrolyte with the addition of 4-chloro-n-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl) benzolsulfonat involves the process of instantaneous nucleation and growth of stable clusters of Nickel in the limit of diffusion.

Key words: nickel plating, brighteners, cyclic voltammetry, chronoamperometry.

В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих механизм образования блестящих электролитических покрытий. Одной из первых появилась теория выравнивания, согласно которой под влиянием блескообразователей происходит выравнивание поверхности и уменьшение кристаллических граней до размеров, не превышающих длины самых коротких волн отражаемого света в видимой области спектра. Затем ряд исследователей связали появление блеска с текстурой осадка, что привело к появлению текстурной теории блескообразования, согласно которой блеск осадков определяется текстурой и тем выше, чем больше степень ее совершенства. Данные теории являются структурными и основаны только на структурных и поверхностных изменениях, но не затрагивают механизма образования блестящих покрытий. Адсорбционная теория объясняет механизм образования блестящих осадков, вы-

равнивающих микрорельеф поверхности. Согласно данной гипотезе за счет адсорбируемости добавки на микровыступах происходит большее торможение процесса электроосаждения, чем в микроуглублениях. В настоящее время высказана новая гипотеза, по которой причиной неравномерной адсорбции является высокая скорость диффузии добавки к микровыступам. Однако эта теория не выявляет внутреннего механизма действия блескообразующих добавок, как адсорбентов [1]. Несмотря на значительное количество работ по изучению механизма образования блестящих осадков, в настоящее время недостаточно материала для создания единой теории блескообразования.

Часто блескообразующая добавка является комплексообразователем, взаимодействуя с катионами восстанавливаемых металлов и образуя комплексные соединения. Например, комплексообразующим действием обладает тиомочевина, которая широко применяется в гальванотехнике для получения блестящих покрытий [2, 4]. В результате многочисленных исследований были обнаружены сотни органических соединений, вызывающих блеск многих гальванопокрытий. Блескообразователи для никелевых покрытий были разделены на два класса: органические соединения, содержащие в своем составе группу $-SO_2-$ (первый класс) и соединения, содержащие ненасыщенные фрагменты (второй класс). Также было установлено, что блестящие покрытия, не уступающие по своим механическим и физико-химическим свойствам, могут быть получены только с применением четко подобранных двойных и тройных добавок [3, 4]. Принято считать, что при электроосаждении покрытия в никелевый осадок включается сера, которая и придает ему блеск, изменяя структуру и морфологию осадка. Однако имеются данные об использовании органических соединений, не содержащих сульфогруппы. Например, предлагается применять изоникотиновую кислоту [5], 2-окси-4,6-диметилпиримидин [6] и др.

Вводимые в электролит никелирования добавки оказывают существенное влияние на физико-механические свойства никеля. Начальные стадии образования новой фазы в процессах электроосаждения влияют на структуру покрытий и существенно зависят от условий электролиза: состава электролита, температуры, скорости осаждения и др. [7, 8]. В данной работе исследован процесс электрокристаллизации никеля в сульфатном электролите с блескообразующей добавкой с целью установления механизма зародышеобразования и роста никелевых кластеров на ранних стадиях осаждения.

Исследование проводили в электролите никелирования типа Уоттса. Электролит готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Приготовленный электролит подвергали селективной очистке. В качестве блескообразующей добавки применяли производное трихлорэтиламидов – 4-хлор-п-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил) бензолсульфонамид (добавка Б-15). Для электроосаждения применяли потенциостат Р-30 «Elins» в термостатируемой стеклянной ячейке объемом 100 мл, подключенной к термостату мар-

ки LOIP LT-105. Снятие кривых проводили с помощью трехэлектродной системы. В качестве рабочего и вспомогательного электродов применяли никель. Электрод сравнения – хлоридсеребряный. Все потенциалы пересчитывали относительно стандартного водородного электрода. Для определения диапазона потенциалов, при которых начинается электроосаждение никеля получали циклические вольтамперограммы при скорости развертки 25 мВ/с. Для изучения начальных стадий электрокристаллизации проводили электроосаждение в потенциостатических условиях и получали токовые транзисты при различных потенциалах.

Для определения потенциалов осаждения никеля получены циклические вольтамперные кривые в растворах двух типов: без добавок и с органической добавкой Б-15 при скорости развертки потенциала 25 мВ/с, которые представлены на рисунке 1. Ионы никеля начинают восстанавливаться при потенциале $-0,6$ В (х.с.э.) и максимальный ток достигается при потенциале $-1,7$ В (х.с.э.). При потенциале $-0,80$ В наблюдается пересечение анодной и катодной ветвей, что говорит о возможном переходе от беззародышевого механизма осаждения при потенциале положительнее $-0,80$ В, к образованию новой фазы через стадию зародышеобразования при потенциале отрицательнее $-0,80$ В [10]. Катодная ветвь вольтамперограммы электролита с органической добавкой смещается в отрицательную сторону, т.е. вызывает понижение катодного потенциала, следовательно, наблюдается явление деполяризации осаждения никеля.

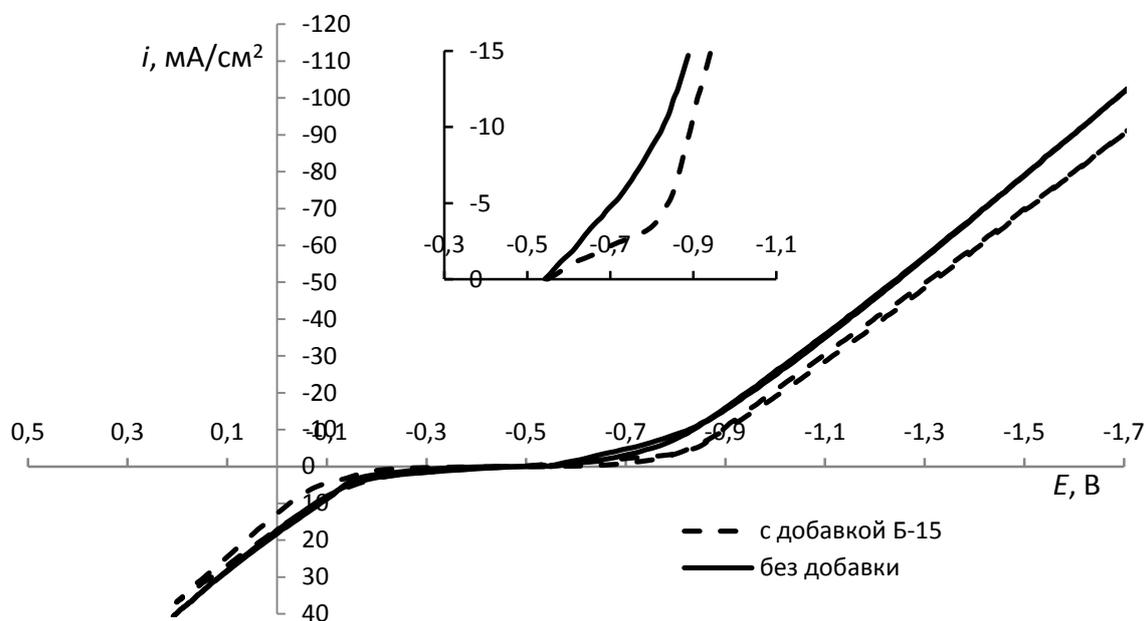


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые электроосаждения никеля из электролита Уоттса без добавки и с добавкой Б-15. Врезка: начальные участки катодной ветви вольтамперных кривых.

Для изучения начальных стадий электрокристаллизации получали токовые транзисты при различных потенциалах электроосаждения никеля. На рисунке 2 представлены хроноамперограммы, полученные при разных потенциалах в электролите Уоттса с добавкой Б-15. Все кривые имеют хорошо выраженный максимум катодного тока (i_m) с последующим спадающим участком, после которого наблюдается предельный ток, отвечающий линейному массопереносу ионов к покрываемой поверхности. Эти транзисты тока соответствуют нормальной зависимости от потенциала, при которой с ростом потенциала плотность тока возрастает. Максимум катодного тока указывает на зародышеобразование металлических центров на поверхности, а затем трехмерный рост кристаллитов в условиях лимитирующей диффузии. При повышении потенциала наблюдается рост максимума катодного тока, что говорит об увеличении числа центров кристаллизации за счет более высокой скорости зародышеобразования.

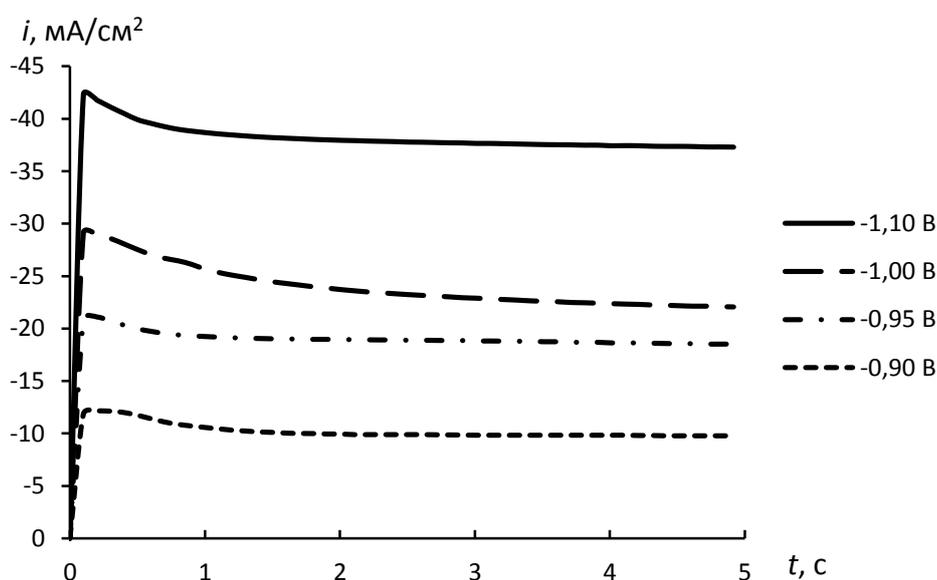


Рисунок 2 – Серия потенциостатических токовых транзистов (хронопотенциограммы) электроосаждения никеля из электролита Уоттса с добавкой Б-15 при различных потенциалах.

Экспериментальные токовые транзисты сравнили с кривыми, рассчитанными по модельным соотношениям Шарифкера-Хиллса [7, 8], отвечающим мгновенной (1) и прогрессирующей (2) нуклеации в случае образования трехмерных зародышей с помощью безразмерных графиков, представленных на рис.3:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (1)$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2)$$

где I_m и t_m – ток максимума и время его достижения, соответственно.

Из рисунка 3 видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с моделью мгновенного зародышеобразования и роста, контролируемого диффузией.

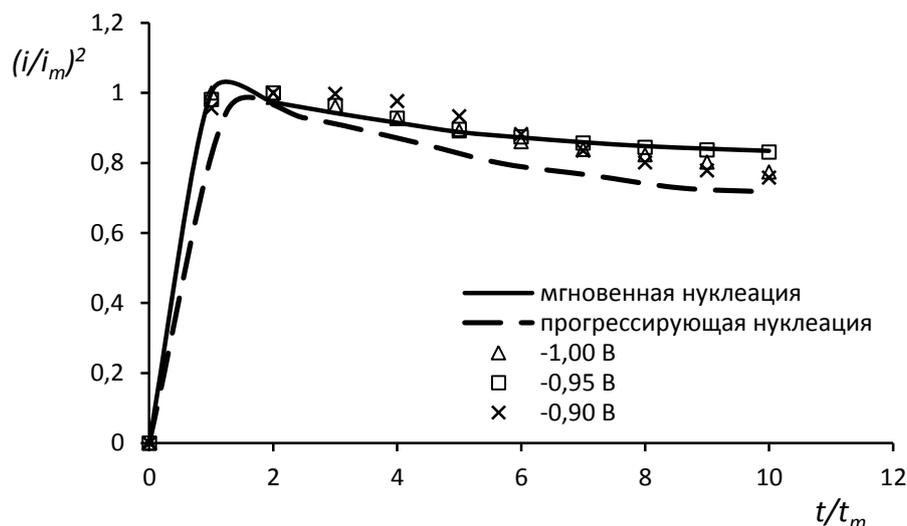


Рисунок 3 – Сравнение теоретических безразмерных зависимостей для мгновенного и прогрессирующего зародышеобразования, рассчитанных по уравнениям (1) и (2), с парциальными токовыми транзидентами электроосаждения никеля из электролита Уоттса с добавкой Б-15 при различных потенциалах.

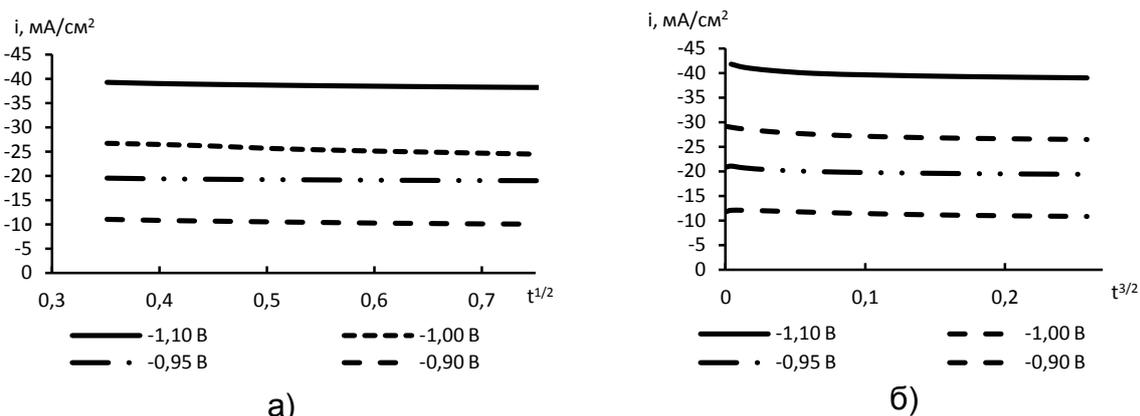


Рисунок 4 – Зависимость плотности тока от $t^{1/2}$ (а) и $t^{3/2}$ (б) процесса электрокристаллизации никеля из электролита Уоттса с добавкой Б-15 при различных потенциалах.

Для исследования механизма электрокристаллизации никеля использовали критерий, основанный на зависимостях тока осаждения от $t^{1/2}$ или $t^{3/2}$,

которые представлены на рисунках 4, 5. Если график $i - t^{1/2}$ линеен, то процесс протекает по механизму мгновенного зародышеобразования, а если наблюдается линейная зависимость тока от $t^{3/2}$, то – прогрессирующее зародышеобразование.

Представленные на рисунках 4, 5 зависимости показывают, что процесс электрокристаллизации никеля из электролита Уоттса с добавкой Б-15 протекает по механизму мгновенного зародышеобразования и дальнейшего роста.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что начальная стадия электрокристаллизации никеля из электролита Уоттса с добавкой 4-хлор-*n*-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил) бензолсульфонамида включает в себя процесс мгновенного зародышеобразования и рост стабильных никелевых кластеров в условиях лимитирующей диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Н.Б., Межевич Ж.В. Развитие теории блескообразования // Вестник технологического университета, КНИТУ. 2016, Т.19, № 9.
2. Goddard D.R., Lodam B.D., Ajayi S.O., Campbell M.J. Metal complexes involving the heavier donor atoms // J.Chem.Soc.(A), 1969. P.506-512.
3. Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н., Руссавская Н.В., Данченко И.А., Истомина Н.В., Корчевин Н.А. Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018, Т. 8, N 1. – С. 106-114.
4. Матулис Ю.Ю. Теоретические и прикладные проблемы гальванотехники // Защита металлов. 1983, Т. XIX, N 3. – С. 355-364.
5. Пат. N 2133305, Российская федерация. МПК C25D3/18. Электролит блестящего никелирования / Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А. Заявка N 96104550/02, заявл. 23.02.1998, опубликовано 20.07.1999, бюл. N 14.
6. Таран Л.А., Кешнер Т.Д. Получение блестящих никелевых покрытий в присутствии 2-окси-4,6-диметилпиримидина // Журнал прикладной химии. 1983. Т. 56, N 7. С.1551-1554.
7. Сапронова Л.В. Кинетика электрокристаллизации никеля из глицинсодержащих электролитов / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, А.В. Зорина, Е.В. Кушан // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2012. № 2. С. 87-91.
8. Янъян С.М. Механизм электроосаждения пленок никеля на поликристаллическую медь из разбавленных растворов простых сульфатов / С.М. Янъян, Ф.Назирпоури, М.Г. Хоссейни // Электрохимия. 2011. 2011. Т.47, № 7. С.839-844.