

**Черданцев Виталий Эдуардович,**

магистрант, Ангарский государственный технический университет

**Кобелевская Валентина Александровна,**

к.х.н., научный сотрудник, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

**Сосновская Нина Геннадьевна,**

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет

e-mail: sosnina148@mail.ru

**Корчевин Николай Алексеевич,**

д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет

e-mail: rusnatali64@yandex.ru

## **ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

**Cherdantcev V.E., Koblelevskaya V.A., Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A.**

## **THE STUDY OF INITIAL STAGES NICKEL ELECTROCRISTALLIZATION IN THE PRESENCE OF ISOTHIURONIUM SALTS**

**Аннотация.** Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии исследована кинетика зародышеобразования и роста никелевой пленки из сульфатного электролита с добавками гетероциклических изотиуруниевых солей. Рассчитаны основные кинетические характеристики зародышеобразования.

**Ключевые слова:** никелирование, блескообразователи, изотиуруниевые соли, кинетика зародышеобразования.

**Annotation.** Kinetics of nickel particles nucleation and nickel film growth from sulfate electrolyte with heterocyclic isothiuronium salts was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. General kinetic features of nucleation process were calculated.

**Keywords:** nickel coating, brighteners, isothiuronium salts, kinetics of nucleation.

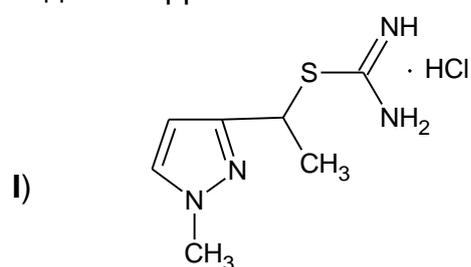
Гальванические покрытия находят широкое применение во многих областях человеческой деятельности для защиты от коррозии, придания декоративного вида деталям и инструментам, улучшения физико-механических характеристик поверхности. Никелирование является одной из важнейших областей гальваностегии и применяется в машино- и приборостроении, при производстве лабораторного оборудования и изделий домашнего обихода [1]. Для электрохимического нанесения никелевых покрытий применяются электролиты различного состава, однако качественные блестящие осадки никеля формируются только в присутствии различных по строению органических добавок [1-3].

Важной добавкой в электролиты для получения блестящих покрытий многих металлов является тиомочевина [4]. Тем не менее ее использование при никелировании может вызывать ухудшение физико-механических свойств покрытия [5]. По этой причине проводятся интенсивные исследования блескообразующего действия наиболее доступных производных тиомочевины – изотиуруниевых солей [6-7], которые легко получают реакцией галоидпроизводных с тиомочевинной [8]. Как правило, эти соли растворимы в воде и в исполь-

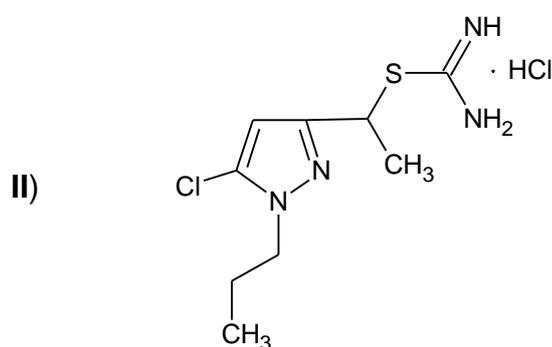
зуемых электролитах, а их органическая часть имеет положительный заряд, что способствует участию солей изотиурония в катодных реакциях.

К применяемым блескообразователям предъявляется следующий ряд требований: блеск получаемых покрытий, их пористость, адгезия материала покрытия к металлу основы, отсутствие напряжений в получаемой пленке, доступность добавок, их токсикологические и экологические характеристики и др. Многие предлагаемые и используемые блескообразователи не отвечают полному набору предъявляемых к ним требованиям, поэтому постоянно проводятся исследования по разработке новых типов блескообразователей.

В настоящей работе предлагаются в качестве реагентов для получения блестящих никелевых покрытий изотиурониевые соли, получаемые из производных пиррола:



1-(1-methyl-1*H*-pyrazol-3-yl)ethyl carbamimidothioate hydrochloride



1-(5-chloro-1-propyl-1*H*-pyrazol-3-yl)ethyl carbamimidothioate hydrochloride

Предварительные опыты с использованием стандартного электролита Уоттса (сульфат никеля семиводный (чда) – 270 г/л; хлорид натрия (чда) – 15 г/л; борная кислота (чда) – 40 г/л), содержащего 0,2-0,6 г/л добавок I и II, показали, что возможно получение блестящих покрытий.

Хорошо известно, что качество формируемого покрытия определяется кинетикой начальной стадии зародышеобразования и кинетикой роста никелевой пленки [9]. Кинетика этих стадий изучается методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Целью статьи является вольтамперометрическое и хроноамперометрическое исследование осаждения никеля из электролита Уоттса с добавками I и II.

Изучение начальных стадий катодного восстановления никеля проводили с помощью потенциостата Р-30 «Elins» в термостатируемой стеклянной ячейке объемом 100 мл, подключенной к термостату марки LOIP LT-105. Снятие кривых проводили с помощью трехэлектродной системы. Рабочим электродом являлся никель марки НП-2 или сталь марки Ст.3. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Для определения диапазона потенциалов, при которых начинается электроосаждение никеля в начале проводили вольтамперометрические исследования – получали циклические вольтамперограммы при скорости развертки 25 мВ/с. На рисунке 1 показана циклограмма электроосаждения никеля, полученная в электролите Уоттса с добавкой II. В катодной области вольтамперной кривой при потенциале  $-0,87$  В имеется пик, соответствующий восстановлению ионов никеля (см. врезку рисунок1). Далее наблюдается рост тока из-за увеличения вклада реакции выделения водорода. При потенциале  $-1,05$  В наблюдается пересечение анодной и катодной ветвей, что говорит о переходе от беззародышевого механизма осаждения при потенциале положительнее  $-1,05$  В, к образованию новой фазы через стадию зародышеобразования при потенциале отрицательнее  $-1,05$  В [10].

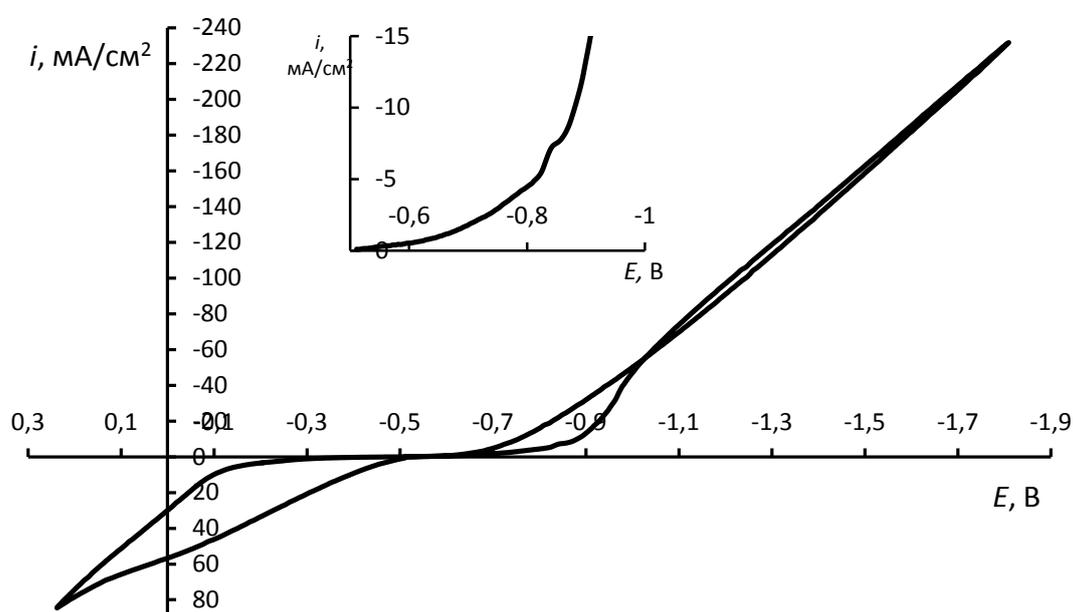


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперная кривая электроосаждения никеля из электролита Уоттса с добавкой II при скорости развертки 25 мВ/с. Врезка: часть катодной ветви вольтамперной кривой демонстрирует пик, соответствующий восстановлению ионов никеля.

В таблице 1 представлены данные, полученные из вольтамперных кривых с добавками I и II при различных концентрациях. Установлено, что при концентрации добавок I и II равной 0,2 г/л на катодной ветви кривой отсутствует пик, однако наблюдается характерный рост тока, соответствующий восстановлению никеля. При повышении концентрации добавок появляется пик, отвечающий восстановлению ионов никеля и, чем выше концентрация добавки, тем более отрицательнее потенциал пика. При увеличении концентрации добавок изменяется наклон вольтамперной кривой, а также смещается потенциал пересечения анодной и катодной ветвей. Следовательно, изменяется механизм об-

разования новой фазы, что приводит к появлению блестящего никелевого покрытия.

Для изучения начальных стадий электрокристаллизации получали токовые транзисты при различных потенциалах электроосаждения никеля. На рисунке 2 представлены потенциостатические токовые транзисты (хронопотенциограммы) электроосаждения никеля из электролита Уоттса с добавкой I при потенциалах от  $-0,8$  до  $-1,05$  В.

Таблица 1 – Характеристики процесса электроосаждения никеля

Добавка	Концентрация, г/л	Потенциал пика, соответствующий восстановлению ионов никеля, В	Потенциал пересечения анодной и катодной ветвей, В
I	0,2	–	$-1,16$
	0,4	$-0,69$	$-0,95$
II	0,2	–	$-1,06$
	0,4	$-0,87$	$-1,05$
	0,6	$-0,92$	$-1,02$

Полученные кривые характеризуются максимумом катодного тока ( $i_m$ ) с последующим спадающим участком, стремящимся к предельному току, отвечающему линейному массопереносу ионов к стальной подложке. Форма транзистов тока меняется с увеличением катодного потенциала осаждения. При переходе от  $-0,8$  В к  $-1,05$  В потенциостатические кривые характеризуются более четким пиком, для которого  $i_m$  растет, а соответствующее ему время ( $t_m$ ) уменьшается.

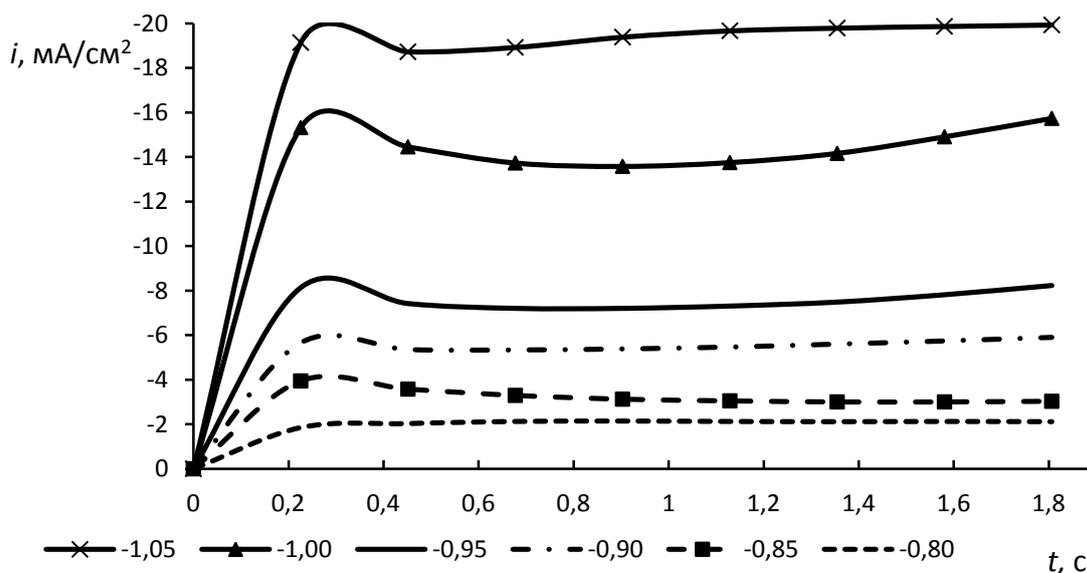


Рисунок 2 – Серия потенциостатических токовых транзистов (хронопотенциограммы) электроосаждения никеля из электролита Уоттса с добавкой I при различных потенциалах (В).

Зарегистрированные хронопотенциограммы численно проинтегрировали, с целью определения заряда, пропущенного при осаждении никеля, и определили выход металла по току, а также толщину покрытия. В результате исследований установлено, что с добавкой I при увеличении потенциала осаждения увеличивается выход по току и возрастает толщина никелевого покрытия. При повышении концентрации до 0,4 г/л увеличивается как выход по току, так и толщина покрытия. С добавкой II наблюдается аналогичная картина, при увеличении потенциала осаждения увеличивается выход по току и возрастает толщина никелевого покрытия.

Экспериментальные токовые транзисты сравнивали с кривыми, рассчитанными по модельным соотношениям Шарифкера-Хиллса, отвечающим мгновенной (1) и прогрессирующей (2) нуклеации в случае образования трехмерных зародышей:

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

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

В результате сравнения теоретических безразмерных транзистов, рассчитанных по уравнениям (1) и (2) с экспериментальными безразмерными токовыми кривыми (рисунок 3) установлено, что начальная стадия процесса электрокристаллизации никеля из электролита Уоттса с добавками I и II происходит по механизму мгновенной нуклеации.

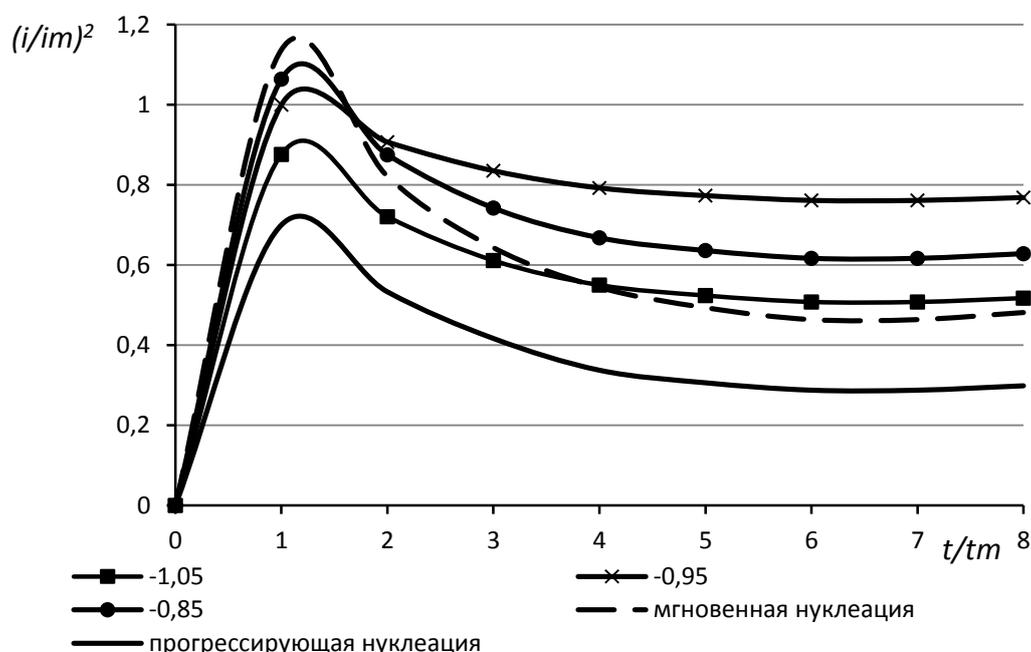


Рисунок 3 – Теоретические и экспериментальные токовые транзисты, полученные из электролита Уоттса с добавкой I при различных потенциалах (В).

Процесс электрокристаллизации никеля протекает совместно с реакцией выделения водорода, которая влияет на начальную стадию образования зародышей. Следовательно, ток максимума на потенциостатических кривых отражает суммарную величину двух параллельных процессов. В дальнейшем необходимо получить парциальные кривые электроосаждения никеля и выделения водорода и оценить кинетические характеристики процесса электроосаждения.

Таким образом, в результате проведенного исследования, установлено, что начальная стадия электрокристаллизации никеля из сульфатного электролита с добавками гетероциклических изотиурониевых солей включает в себя процесс мгновенного зародышеобразования, а рост кристаллов никеля протекает в диффузионных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование. М.: Изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 192 с.
2. Mech K. Influence of organic ligands on electrodeposition and surface properties of nickel films // Surface and Coating Technology. 2017. V.315. P.232-239.
3. Шептичка Б. Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля // Электрохимия. 2001. Т. 37, №7. С. 805-810.
4. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. С. 438.
5. Скнар И.В., Скнар Ю.Е., Данилов Ф.И. Закономерности электроосаждения никелевых гальванопокрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 4. С. 156-159.
6. Милушкин А.С. Применение новых производных тиомочевины в качестве блескообразующих добавок при никелировании / А.С. Милушкин, Г.В. Дундене // Защита металлов. 1991. Т. 27. №2. С. 311-314.
7. Иванова А.О. Использование добавок изотиурониевых солей в технологии блестящего электрохимического никелирования / А.О. Иванова, Н.Г. Соновская, В.С. Никонова, Е.П. Леванова, С.И. Попов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. №4. С. 136-141.
8. Физер Л. Реагенты для органического синтеза. Т.3. / Л. Физер, М. Физер. М: Химия, 1970. С. 324-327.
9. 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.
10. Соцкая Н.В. Кинетика нуклеации и роста зародышей никеля из электролитов, содержащих  $\alpha$ -аланин / Н.В. Соцкая, Л.В. Сапронова, О.В. Долгих // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014, Т.50. № 1. С.26-30.