

Истомина Алена Андреевна,

к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail: alenaist@yandex.ru,

Степанова Мария Александровна,

студентка гр. ХТ-23-2, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail: marli20020310@yandex.ru

Мажугина Анастасия Вячеславовна,

магистрант гр. ХТм-24, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СООСАЖДЕНИЯ NI-MO В АММИАЧНО-ЦИТРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Istomina A.A., Stepanova M.A., Mazhugina A.V.

DETERMINATION OF ELECTROKINETIC PARAMETERS OF CODEPOSITION OF NI-MO IN AMMONIA-CITRATE ELECTROLYTE

Аннотация. В работе проведено комплексное исследование кинетики соосаждения никеля и молибдена из аммиачно-цитратного электролита (pH 10) в интервале температур 20-60 °С. На основании анализа катодных поляризационных кривых и тафельских зависимостей определены параметры процесса: коэффициенты переноса, токи обмена и эффективная энергия активации. Обоснована роль цитратных комплексов в механизме индуцированного соосаждения. Установлены критерии выбора оптимальных плотностей тока для получения функциональных покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав Ni-Mo, аммиачно-цитратный электролит, индуцированное соосаждение, энергия активации, коэффициент переноса, поляризация.

Abstract. The paper presents a comprehensive study of the kinetics of nickel and molybdenum codeposition from an ammonia-citrate electrolyte (pH 10) within a temperature range of 20-60 °C. Based on the analysis of cathodic polarization curves and Tafel plots, the fundamental process parameters were determined: transfer coefficients, exchange current densities, and effective activation energy. The role of heteronuclear citrate complexes in the induced codeposition mechanism is substantiated. Criteria for selecting optimal current densities to obtain functional coatings have been established.

Keywords: electrodeposition, Ni-Mo alloy, ammonia-citrate electrolyte, induced codeposition, activation energy, transfer coefficient, polarization.

Электрохимическое осаждение сплавов на основе металлов подгруппы железа с тугоплавкими металлами (Mo, W, Re) представляет значительный интерес для современной промышленности. Среди них особое место занимают бинарные системы никель-молибден (Ni-Mo), обладающие уникальным сочетанием физико-химических свойств. Сплавы Ni-Mo характеризуются высокой твердостью, износостойкостью и исключительной коррозионной устойчивостью в агрессивных кислых и щелочных средах, что позволяет использовать их в качестве альтернативы дорогостоящим материалам и экологически опасным хромовым покрытиям. Помимо защитных свойств, сплавы Ni-Mo проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода, что делает их перспективными материалами для электродов в современной водородной энергетике. Свойства таких покрытий – их фазовый состав, морфология

и содержание молибдена – находятся в прямой зависимости от кинетических параметров процесса электроосаждения.

Электроосаждение молибдена из водных растворов в чистом виде невозможно из-за высокого перенапряжения восстановления молибдат-ионов и протекания конкурирующей реакции выделения водорода. Согласно классификации А. Бреннера, процесс осаждения Ni-Mo относится к типу «индуцированного соосаждения», где ионы никеля выступают в роли индуктора, обеспечивающего восстановление молибдат-ионов до металлического состояния. Механизм этого процесса до конца не изучен и остается предметом научных дискуссий.

Выбор аммиачно-цитратного электролита для получения данных сплавов обусловлен его высокой стабильностью и способностью образовывать прочные комплексные соединения с обоими компонентами сплава. Цитрат-ионы и молекулы аммиака выполняют роль лигандов, предотвращающих гидролиз ионов металлов в щелочной среде (pH 10) и обеспечивающих высокое качество получаемых осадков. Однако сложная природа комплексообразования в таких системах приводит к значительной необратимости процесса и затрудняет управление составом сплава при варьировании плотности тока.

Целью данной работы является изучение электрокинетических закономерностей процесса соосаждения никеля и молибдена из аммиачно-цитратной системы методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Особое внимание уделено расчету фундаментальных параметров – коэффициента переноса и энергии активации, а также выявлению влияния температурного фактора на расширение рабочего интервала плотностей тока для получения качественных функциональных покрытий.

Исследования проводились в электролите следующего состава: сульфат никеля и цитрат натрия – массовое соотношение 1:1, хлорид аммония; молибдат натрия. Значение pH 10 поддерживалось добавлением 25 % раствора аммиака.

Электрохимические измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод, выполненный из никеля, с рабочей площадью поверхности – 1 см² подвергался предварительной механической полировке, химическому обезжириванию и активации. В качестве вспомогательного электрода применялась никелевая пластина, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Поляризационные кривые снимались на потенциостате IPC-Pro со скоростью развертки 2 мВ/с. Температурный режим (20-60 °С) поддерживался с точностью ±1 °С с помощью термостата.

Исследование электровосстановления компонентов сплава Ni-Mo проводилось в аммиачно-цитратном электролите (pH 10) в температурном интервале 20-60 °С. Катодные поляризационные кривые (рисунок 1) демонстрируют значительную катодную поляризацию, что характерно для разряда прочных комплексов. При низких температурах (20-30 °С) кривые практически «лежат» на оси

потенциалов, ток разряда остается минимальным до потенциалов -0,9 В. Это подтверждает инертность аммиачно-цитратных комплексов при комнатной температуре и низкую рабочую плотность тока.

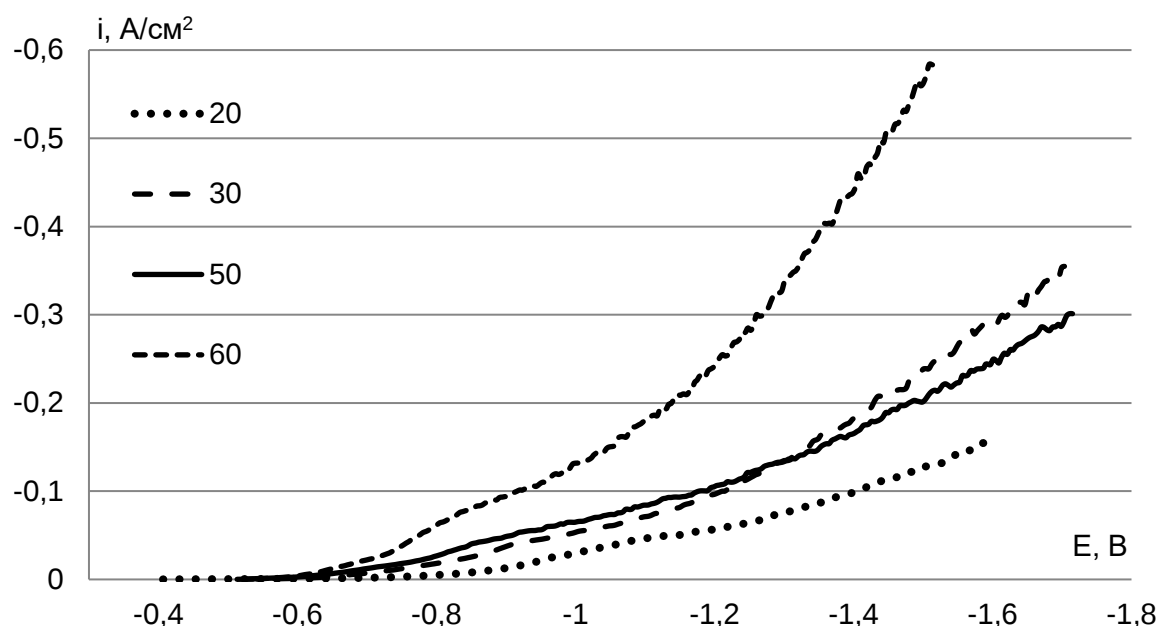


Рисунок 1 – Поляризационные катодные кривые, полученные в аммиачно-цитратном электролите при различных температурах электролита

Повышение температуры до 60 °С приводит к резкой деполяризации процесса (сдвиг кривых в положительную область). Температурный фактор увеличивает лабильность комплексов и ускоряет диффузию, позволяя достигать технологически значимых плотностей тока.

Для идентификации механизма разряда данные представлены в полулогарифмических координатах (рисунок 2). Установлено, что тафелевские зависимости имеют нелинейный характер, что может свидетельствовать о замедленной стадии переноса первого электрона. Для расчета истинных кинетических параметров выбран линейный участок в интервале от -3,0 до -1,5 (lg*i*). Данная область соответствует выходу системы из зоны малых перенапряжений и отсутствию значительных диффузионных ограничений. Результаты расчета основных параметров системы представлены в таблице 1.

Анализ расчетных кинетических параметров (таблица 1) показал, что электроосаждение сплава протекает в условиях значительного торможения электрохимической стадии. Установлено, что с повышением температуры от 20 до 60 °С плотность тока обмена возрастает на полтора порядка с 0,1 до 3 мА/см², что указывает на резкое ускорение процесса.

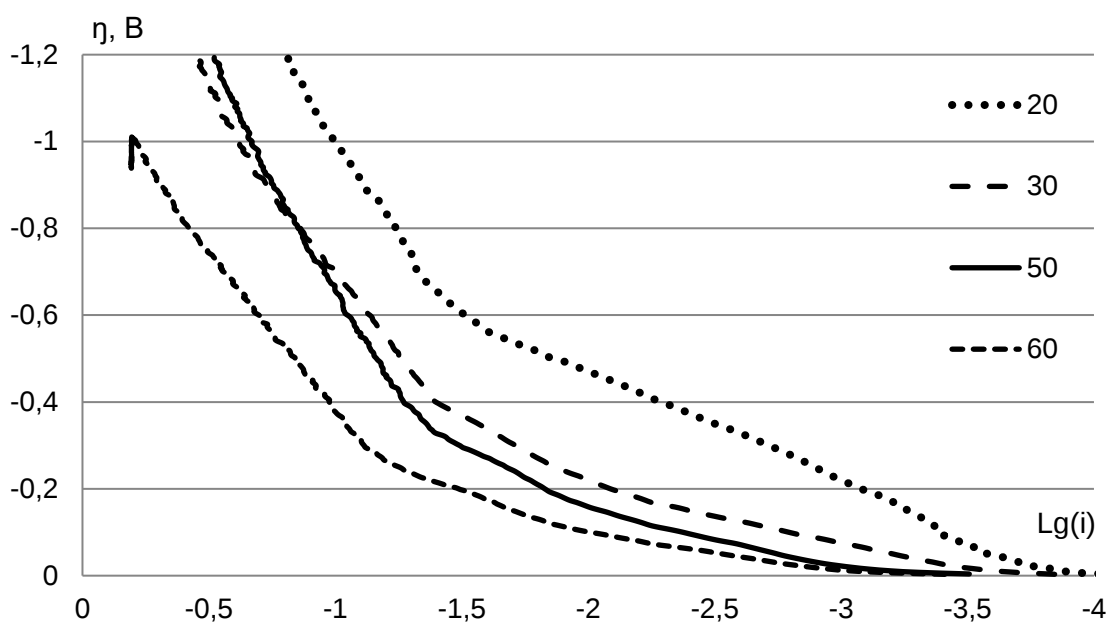


Рисунок 2 – Поляризационные катодные кривые, в полулогарифмических (тафелевских) координатах, полученные в аммиачно-цитратном электролите при различных температурах электролита

Таблица 1
Основные электрокинетические характеристики аммиачно-цитратного электролита при различных температурах

Температура, °C	a	b	i_0 , mA/cm ²	α
20	-0,9435	-0,2369	0,104066	0,245083
30	-0,7163	-0,2427	1,118458	0,247391
50	-0,613	-0,2209	1,67876	0,289746
60	-0,4739	-0,1883	3,042786	0,350433

Значения коэффициента переноса α варьируются в пределах 0,245-0,350, что характерно для необратимых систем. Наблюдаемый рост α с температурой свидетельствует о снижении энергетических затруднений при переносе заряда.

Высокие значения тафелевского наклона $b > 0,188$ В, что значительно больше классических 0,12 В, подтверждают сложный характер разряда аммиачно-цитратных комплексов, осложненный адсорбционными явлениями на поверхности катода.

При высоких плотностях тока $\lg i > -1,0$ наблюдаются аномально низкие значения кажущегося коэффициента переноса (до 0.02), что обусловлено переходом процесса в режим смешанного контроля, где существенное влияние на наклон кривой (коэффициент b) оказывают диффузионные ограничения по ком-

плексным ионам и значительный вклад тока интенсивного выделения водорода.

Методом температурно-кинетического анализа установлена линейная зависимость эффективной энергии активации от перенапряжения (рисунок 3).

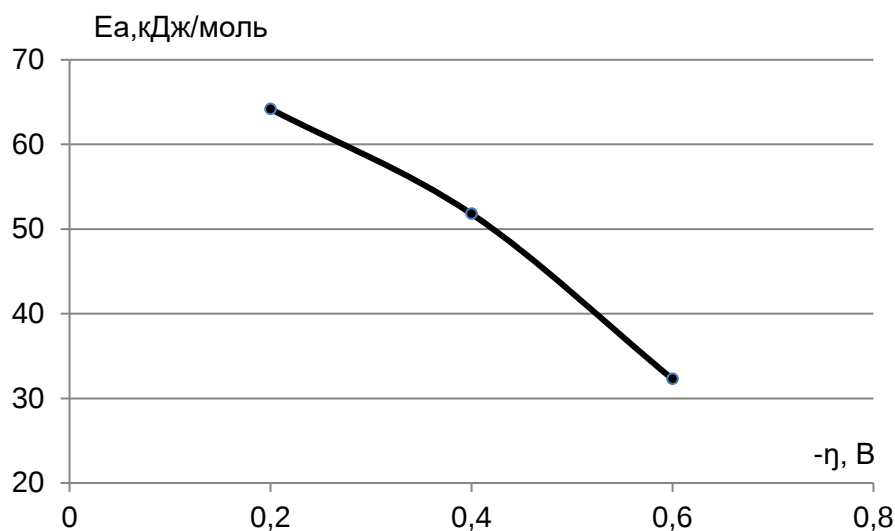


Рисунок 3 – Зависимость энергии активации от перенапряжения

Значительные величины энергии активации (64,2 кДж/моль при $\eta = -0,2$ В) указывают на протекание процесса в зоне активационного контроля, где лимитирующей стадией является разряд аммиачно-цитратных комплексов. Наблюдаемое снижение E_a до 32,3 кДж/моль при росте поляризации свидетельствует о переходе в область смешанной кинетики, что согласуется с данными рассчитанного коэффициента переноса и характеров поляризационных кривых.

Выводы:

1. Методом потенциодинамической поляризации установлено, что электроосаждение сплава Ni-Mo из аммиачно-цитратного электролита (pH 10) протекает в условиях значительной активационной поляризации. Увеличение температуры с 20 до 60 °С приводит к росту тока обмена более чем в 30 раз (с 0,10 до 3,04 мА/см²).

2. Рассчитанные коэффициенты переноса (0,24 – 0,35) и высокие наклоны тафелевских участков подтверждают высокую необратимость электрохимической стадии разряда аммиачно-цитратных комплексов.

3. На основании температурно-кинетического анализа выявлена смена лимитирующей стадии процесса: при низких поляризациях процесс лимитируется электрохимической стадией ($E_a = 64,2$ кДж/моль), а при достижении рабочих плотностей тока переходит в область смешанной кинетики ($E_a = 32,3$ кДж/моль).

4. Установлено, что для получения качественных сплавов Ni-Mo рекомендуется подогрев электролита. Оптимальным температурным режимом является

50 °С в интервале плотностей тока 4–6 А/дм², при более высокой температуре требуется более частая корректировка pH, в следствии летучести аммиака. В этих условиях достигается максимальная скорость процесса при сохранении управляемого кинетического контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бреннер, А.** Электроосаждение сплавов. – М.: Мир, 1968. – Т. 2. – 722 с.
2. **Рудой, В.М.** Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / В.М. Рудой, Т.Н. Останина, И.Б. Мурашова. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2013. – 140 с.
3. **Истомина, А.А.** Актуальность и перспективы аммиачно-цитратных электролитов никелирования / А.А. Истомина, Д.Е. Шабров // Современные технологии и научно-технический прогресс. Международная НТК имени проф. В.Я. Баденикова. – 2026. – С.25-26.
4. **Павлова, Н.В.** Электроосаждение сплавов Ni-Mo и Ni-W из аммиачно-цитратных электролитов, содержащих молибденовые и вольфрамовые сини / Павлова Н.В., Нанда Т. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т.16. № 4. – С. 22-29.