

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ”

СКНАР Ірина Володимирівна

УДК 544.654.2

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ ІЗ
МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Данилов Фелікс Йосипович,
ДВНЗ “Український державний
хіміко-технологічний університет”,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кошель Микола Дмитрович,
ДВНЗ “Український державний
хіміко-технологічний університет”,
завідувач кафедри технічної електрохімії

кандидат хімічних наук, доцент

Коробов Віктор Іванович,
Дніпропетровський національний
університет ім. О. Гончара,
завідувач кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист відбудеться “27” жовтня 2011 р. о “10⁰⁰” годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 49005, Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету (адреса: 49005, Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий “15” вересня 2011 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради _____

І.Д. Пініелле

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електролітичні осади нікелю та сплавів на його основі за розмаїттям сфер застосування посідають провідне місце у сучасній гальванотехніці, що обумовлено поєднанням їх унікальних фізико-механічних властивостей з доступністю солей цих металів і відносно нескладними технологіями електроосадження покриттів. Нарівні із захисно-декоративними гальванопокриттями поширеними є зносостійкі покриття, тонкі магнітні плівки, товсті малонапружені осади в електроформуванні тощо. Стратегічна значущість електролітичного нікелю та його сплавів для аерокосмічного комплексу, машинобудування та радіоелектронної промисловості пояснює значний інтерес, як до наукових основ електроосадження нікелю і сплавів на його основі, так і до вирішення практичних завдань з одержання гальванопокриттів із заданими функціональними властивостями.

Вимоги до експлуатаційних характеристик покриттів є визначальними у виборі електроліту та умов електроосадження нікелю і його сплавів. На особливу увагу заслуговують процеси нанесення гальванопокриттів з електролітів на основі метилсульфонової кислоти, оскільки є малотоксичними і характеризуються високою продуктивністю. Однак, праці, присвячені вивченню метилсульфонатних електролітів, що містять іони нікелю(II), є нечисленними і не мають систематичного характеру. Тому для створення сучасних технологій, що забезпечують нанесення осадів з прогнозованими властивостями, необхідне встановлення механізму електровідновлення іонів нікелю(II), а також виявлення можливості спрямованої дії на фізико-механічні властивості покриттів нікелем та його сплавами, одержуваних з метилсульфонатних електролітів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі фізичної хімії та НДІГХ ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” у рамках завдань держбюджетної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України: “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР” № 0109U001259 (2009–2011).

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження – встановлення механізму електровідновлення іонів нікелю(II) та кінетичних закономірностей електроосадження сплавів Ni-Fe із метилсульфонатних електролітів; виявлення характеру впливу сульфуровмісних органічних речовин на кінетику електроосадження нікелю і сплавів Ni-Fe, структуру та фізико-механічні властивості нікелевих та нікель-залізних гальванопокриттів.

Для досягнення поставленої мети було необхідним:

– визначити вплив умов електроосадження нікелю на кінетику процесу та зіставити кінетичні закономірності електровідновлення іонів нікелю(II) із метилсульфонатного, сульфатного та перхлоратного електролітів; встановити природу електроактивних частинок в реакції електроосадження нікелю;

– встановити закономірності електроосадження нікелю в присутності сульфуровмісних органічних речовин, одержати залежності структури покриттів та їх фізико-механічних властивостей від складу електроліту та умов електроосадження;

– встановити особливості електроосадження сплавів Ni-Fe із метилсульфонатного електроліту порівняно з сульфатним електролітом; оцінити вплив сульфуровмісних органічних речовин на структуру та фізико-механічні властивості нікель-залізних покриттів.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси, що перебігають при електроосадженні нікелю та сплавів Ni-Fe із метилсульфонатних електролітів.

Предмет дослідження – механізм електровідновлення іонів нікелю(II) та кінетика електроосадження сплавів Ni-Fe, структура і фізико-механічні властивості гальванопокриттів нікелем та нікель-залізом, одержаних із метилсульфонатних електролітів у присутності сульфуровмісних добавок.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи було використано комплекс сучасних фізико-хімічних і фізичних методів. Кінетичні параметри процесів електровідновлення іонів нікелю(II) і електроосадження сплавів Ni-Fe визначено із застосуванням вольтамперометрії та хроноамперометрії. Хімічний склад і структуру, морфологію електроосаджених покриттів досліджено за даними рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізів, сканувальної електронної мікроскопії. Буферні властивості електролітів досліджено за допомогою потенціометричного титрування. Дослідження стійкості комплексних сполук нікелю(II) здійснено спектрофотометричним методом. Концентрації іонів нікелю(II) і феруму(III) в електролітах визначено титриметричним методом, іонів феруму(II) – фотоколориметричним методом. Вихід за струмом нікелю і сплаву Ni-Fe визначено гравіметрично. Внутрішні напруження в покриттях виміряно методом гнучкого катода. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначено методом відбитку алмазної піраміди. Ступінь блиску покриттів виміряно фотометрично відносно срібного дзеркала.

Наукова новизна. Уперше експериментально встановлено закономірності електроосадження нікелю та сплавів Ni-Fe із метилсульфонатних електролітів, що дозволило:

– запропонувати та обґрунтувати механізм електровідновлення іонів нікелю(II), що включає два паралельних маршрути; в області низьких перенапружень превалює реакція електровідновлення гідросокомплексів нікелю(II); за високих перенапружень переважає безпосередній розряд аквакомплексів нікелю(II);

– встановити аномальний характер електролітичного осадження сплаву Ni-Fe із метилсульфонатного електроліту і виявити меншу залежність вмісту заліза в сплаві від густини струму у випадку метилсульфонатного електроліту порівняно із сульфатним електролітом;

– визначити значення сульфуровмісних органічних речовин у формуванні в метилсульфонатних електролітах малонапружених нікелевих і нікель-залізних гальванопокриттів, яке полягає у

зміні структури осадів внаслідок включення в них Сульфуру з утворенням твердого розчину та потрапляння в покриття вуглеводневих продуктів розкладання органічних добавок.

Практичне значення отриманих результатів. Наданий комплекс експериментальних даних з впливу різних чинників на кінетику електроосадження і фізико-механічні властивості нікелю та сплавів Ni-Fe, одержаних із метилсульфонатних електролітів, є науковим підґрунтям нових високоефективних технологій нанесення поліфункціональних гальванопокриттів нікелем і сплавами на його основі з прогнозованими властивостями.

Запропонована технологія електроосадження нікелю і сплавів Ni-Fe із метилсульфонатних електролітів дозволяє одержувати малонапружені товсті та декоративні покриття і може бути використана на металообробних і машинобудівних підприємствах, в радіоелектроніці та аерокосмічній промисловості.

Особистий внесок здобувача.

Обґрунтування завдань і програм досліджень, виконання експериментів, обробка і узагальнення отриманих результатів та їх випробування виконано здобувачем особисто. Постановку мети і завдань досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконано здобувачем спільно з науковим керівником професором Даниловим Ф.Й.

Морфологію покриттів досліджено спільно з провідним інженером українського державного інституту геологорозвідування Овечко С.І. Рентгенофлуоресцентні вимірювання виконано спільно з професором Михайловим І.Ф. (НТУ “ХП”). Рентгеноструктурний аналіз виконано спільно зі старшим науковим співробітником ДВНЗ УДХТУ Баскевичем О.С.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи було оприлюднено на I Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні технології хімічних та харчових виробництв” (Дніпропетровськ, 2008); I, II Міжнародних (III, IV Всеукраїнських) конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2008, 2009); Молодіжному електрохімічному форумі (МЕФ-2008, МЕФ-2009) (Харків, 2008, 2009); IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2009); VII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2009); Международной конференции “Прикладная физическая химия и нанохимия” (Судак, 2009); VIII Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, 2010); VII Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2010); X Міжнародній конференції-виставці “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів, 2010); XIII Конференції молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України (Одеса, 2010); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2011).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 друкованих працях, з них 6 статей у наукових фахових виданнях, 2 патенти України та 11 матеріалів і тез доповідей.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 139 сторінок, що містять 41 рисунок по тексту, 7 таблиць по тексту, 1 додаток на одній сторінці. Список використаних літературних джерел включає 175 найменувань на 20 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, показано зв'язок здійснених досліджень з державними науковими програмами, подано відомості про наукову новизну та практичну значущість роботи.

У першому розділі зроблено огляд наукових праць за темою дисертації. Виконано критичний аналіз інформації щодо кінетики і механізму електровідновлення іонів нікелю(II) та основних закономірностей електроосадження сплавів Ni-Fe, розглянуто сучасні уявлення про вплив аніонного складу електролітів нікелювання на кінетику електроосадження нікелю. Висвітлено вплив сульфуровмісних органічних речовин на фізико-механічні властивості нікелевих і нікель-залізних покриттів. На підставі аналізу наукових даних виявлено невирішені питання, сформульовано завдання досліджень і напрями їх вирішення.

У другому розділі описано використані матеріали та методики здійснення експериментів, алгоритми обробки даних із зазначенням використаної технічної апаратури. Як матеріал осадження нікелю і сплавів Ni-Fe використано мідь та платину, на яку безпосередньо перед вимірюваннями осаджувалося нікелеве покриття. В якості допоміжних електродів слугували нікелевий, залізний або платиновий електроди, електродом порівняння був насичений хлоридосрібний електрод. Для приготування електролітів використано реактиви марки х.ч. та ч.д.а. Нікель(II) метилсульфонат і нікель(II) перхлорат синтезовано з нікель(II) карбонату та відповідних кислот. Ферум(II) метилсульфонат був одержаний при взаємодії ферум(II) сульфату і барій метилсульфонату, синтезованого з барій карбонату та метилсульфонової кислоти, з подальшою фільтрацією розчину, що необхідно для відокремлення барій сульфату. Електрохімічні вимірювання виконано з використанням потенціостата ІРС-Pro з програмним забезпеченням ІРС-2000 та полярографа ПУ-1. Дослідження здійснено в термостатованих триелектродних комірках. Температура розчинів підтримувалася за допомогою термостата марки УТ-15. Визначення швидкості парціальних електродних реакцій виконано із застосуванням гравіметричних вимірювань та фотометричного аналізу. Спектрофотометричні дослідження здійснено за допомогою спектрофотометра СФ-46. Фотометричні вимірювання виконано з використанням фотоколоримет-

ра КФК-2-УХЛ4.2. Внутрішні напруження визначено методом гнучкого катода. Мікротвердість за Вікерсом виміряно на твердомірі ПМТ-3. Вміст Сульфуру і Карбону в осадах визначено рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного спектрометра "Спрут" X100 з Si(Li) детектором. Рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованому $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Морфологію покриттів досліджено сканувальним електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

Третій розділ присвячено дослідженню кінетики електровідновлення іонів нікелю(II) у метилсульфонатному електроліті.

Електроосадження нікелю із метилсульфонатного електроліту відбувається з перенапруженням, яке є меншим порівняно з сульфатним електролітом і більшим, ніж у розчині нікель(II) перхлорату (рис. 1). На тафелівській залежності електровідновлення іонів нікелю(II) із метилсульфонатного електроліту спостерігаються дві лінійні ділянки. В області низьких перенапружень кутовий коефіцієнт складає 0,040 В, в області високих перенапружень – 0,134 В.

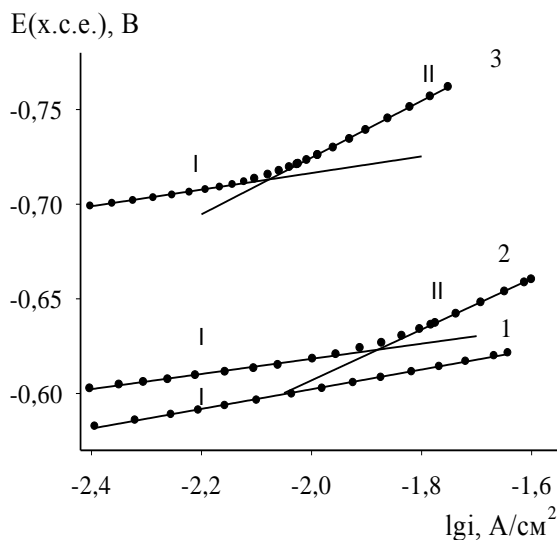


Рис. 1. Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю(II) з розчинів (рН 1,7 та $T = 333$ К) наступного складу:

- 1 – 1 М $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$;
- 2 – 1 М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$;
- 3 – 1 М NiSO_4

Така ж залежність має місце і в сульфатному розчині. У перхлоратному електроліті зміна кутового коефіцієнта тафелівської залежності спостерігається при зниженні температури електроліту з 333 К до 298 К. Це вказує на те, що механізм електровідновлення іонів нікелю(II) з усіх цих електролітів є однаковим. Оскільки електровідновлення іонів нікелю(II) відбувається на негативно зарядженій поверхні, то суттєвого впливу адсорбції аніонів на електроосадження очікувати не слід і зростання перенапруження в ряді $\text{ClO}_4^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ обумовлене, насамперед, стійкістю комплексів нікелю(II) з відповідними аніонами. Встановлено, що для всіх електролітів при переході від низьких до більш

високих перенапружень характерною є зміна порядку реакції за іонами нікелю(II) з 2 до 1.

Природа аніона суттєво впливає на залежність кінетики електровідновлення іонів нікелю(II) від рН розчину. Підвищення рН метилсульфонатного електроліту призводить до збільшення швидкості катодної реакції за сталого потенціалу (рис. 2). Аналогічний ефект спостерігається в перхлоратному електроліті, натомість у сульфатному розчині в діапазоні рН 1,7–4 швидкість електровідновлення нікелю є практично незмінною.

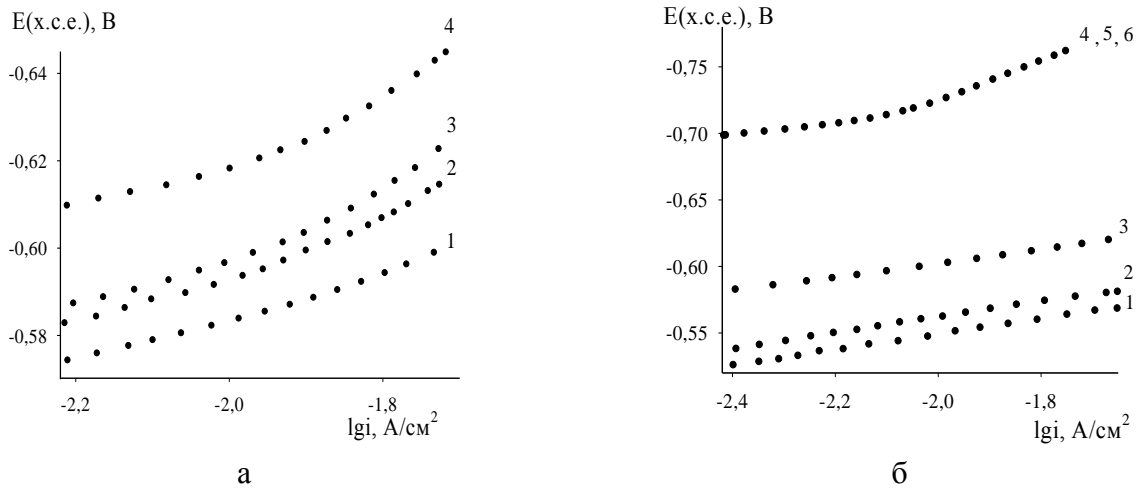


Рис. 2. Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю(II) з електролітів ($T = 333 \text{ K}$) наступного складу:

а) $1 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ при рН: 1 – 4; 2 – 3; 3 – 2,5; 4 – 1,7;

б) $1 \text{ M Ni}(\text{ClO}_4)_2$ при рН: 1 – 4; 2 – 3; 3 – 1,7 та 1 M NiSO_4 при рН: 4 – 4; 5 – 3; 6 – 1,7

Оскільки значення рН приелектродного простору (pH^s) більше його об'ємного значення (pH^v), внаслідок протікання паралельної електроосадженню нікелю реакції виділення водню, то нарівні з аквакомплексами нікелю(II) в приелектродному шарі можуть бути присутні і гідросокомплекси нікелю(II). Катодне відновлення останніх відбувається з меншим перенапруженням, що може бути причиною зменшення перенапруження зі зниженням кислотності розчину.

Вольтамперограми, одержані на ртуті, де вихід за струмом електровідновлення іонів нікелю(II) становить 100% і збільшення pH^s не відбувається, засвідчили, що зміна перенапруження в ряді ClO_4^- , CH_3SO_3^- , SO_4^{2-} є такою ж, як і на нікелевому електроді. Однак, на відміну від твердого електрода, перенапруження виділення нікелю на ртуті не залежить від величини pH^v в діапазоні 1,5–4, а на тафелівських залежностях спостерігається лише одна лінійна ділянка з кутовим коефіцієнтом 0,115 В. На підставі цього можна стверджувати, що підвищення pH^s , яке відбувається при сумісному виділенні нікелю і водню на твердому електроді, відповідає за зміну значення кутового коефіцієнта тафелівських залежностей.

Встановлено, що буферна ємність і рН утворення гідроксидів в електролітах, що містять іони нікелю(II), збільшується в ряді аніонів $\text{ClO}_4^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ (рис. 3). Висока буферна ємність сульфатного електроліту, обумовлена присутністю в розчині іонів HSO_4^- , напевно, є причиною незначної зміни pH^s в досліджуваному діапазоні pH^v , і, як наслідок, встановленої в експерименті незмінності перенапруження електровідновлення іонів нікелю(II) при різній кислотності цього електроліту.

Отже, аніонний склад електроліту нікелювання впливає на іонні рівноваги у приелектродному просторі і може бути причиною зміни природи та концентрації електроактивних

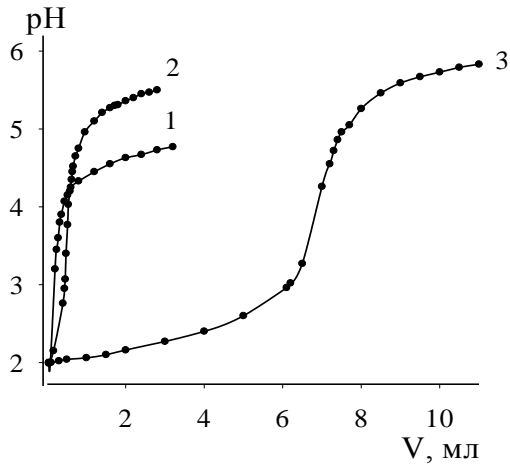


Рис. 3. Криві потенціометричного титрування розчином 1 М NaOH наступних електролітів (Т = 333 К):

- 1 – 1 М Ni(ClO₄)₂;
- 2 – 1 М Ni(CH₃SO₃)₂;
- 3 – 1 М NiSO₄

приелектродному просторі при зростанні значень рН^с. Електровідновлення цих іонів, підвищена електроактивність яких обумовлена порушенням стійкої гексагональної структури аквакомплексу внаслідок заміни молекули води на гідроксид-іон, відбувається переважно в області низьких перенапружень (маршрут А). Пряме електровідновлення аквакомплексів нікелю(II) (маршрут Б) стає можливим лише при значній поляризації електрода.

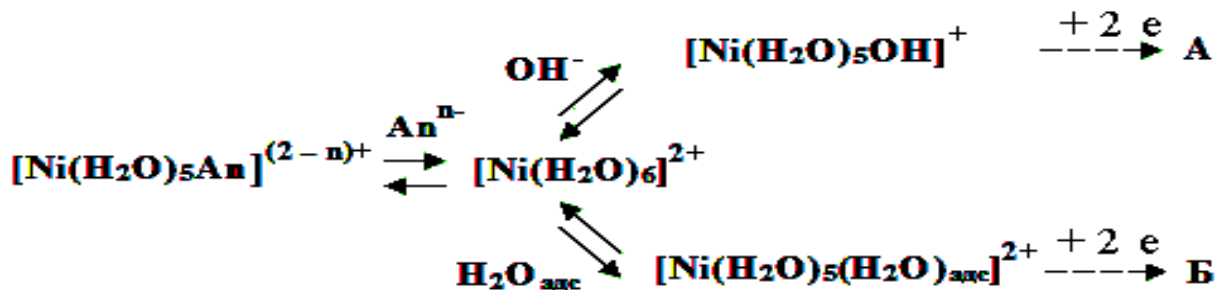
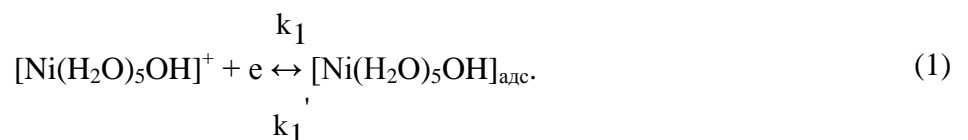


Рис. 4. Схема електровідновлення іонів нікелю(II)

Маршрут А Механізм електровідновлення іонів нікелю(II) за участі його гідроксокомплексів передбачає, що ці комплекси переходять в адсорбований стан внаслідок протікання оборотної реакції приєднання електрона:



Частинка, що утворилася в реакції (1), виступає як каталітичний центр, на якому відбувається реакція електровідновлення іонів нікелю(II):

частинок, що беруть участь в основному процесі.

Аналіз одержаних експериментальних даних вказує на те, що електровідновлення іонів нікелю(II) може відбуватися за двома маршрутами (рис. 4), які різняться як природою проміжного реагенту, так і залежністю швидкості реакції від потенціалу електрода. У зв'язку з цим, при зростанні поляризації електрода відбувається зміна маршруту, що призводить до зміни кута нахилу тафелівської залежності.

Вихідною сполукою в брутто-реакції є аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, який утворюється при дисоціації комплексів з аніонами електроліту. Нарівні з $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в електродному процесі беруть участь гідроксокомплекси $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, які утворюються у



Кінетичне рівняння, яке відповідає протіканню реакції електровідновлення іонів нікелю(II) за маршрутом А виглядає наступним чином:

$$i = \frac{2Fk_1k_2k^2C^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}C^s_{[\text{OH}]^-}}{k_1kC^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}C^s_{[\text{OH}]^-} + k_1'}, \quad (3)$$

де i – густина струму; k – константа стійкості гідроксокомплексу нікелю(II); k_1 – константа швидкості прямої реакції (1); k_1' – константа швидкості зворотної реакції (1); k_2 – константа швидкості реакції (2); $C^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}$, $C^s_{[\text{OH}]^-}$ – концентрації у приелектродному просторі аквакомплексів нікелю(II) та гідроксид-іонів, відповідно.

Виходячи з того, що поблизу рівноважного потенціалу електрода виконується співвідношення $k_1kC^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}C^s_{[\text{OH}]^-} \ll k_1'$, маємо:

$$i = \frac{2Fk_1k_2k^2C^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}C^s_{[\text{OH}]^-}}{k_1'} = AC^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}C^s_{[\text{OH}]^-}, \quad (4)$$

$$\text{де } A = \frac{2Fk_1k_2k^2}{k_1'}.$$

Відповідно до (4), теоретичний порядок реакції електроосадження нікелю за іонами металу дорівнює 2, що добре узгоджується із значеннями порядків реакції, експериментально одержаними в досліджуваних електролітах в області низьких перенапружень. Як видно з (4), густина струму електроосадження нікелю зростає зі збільшенням у приелектродному просторі концентрації гідроксид-іонів. Цей теоретичний висновок підтверджується експериментальними даними із залежності кінетики електровідновлення іонів нікелю(II) від рН електроліту, одержаними в метилсульфонатному та перхлоратному електролітах, які характеризуються низькими буферними властивостями, що обумовлює значну залежність pH^s від pH^v .

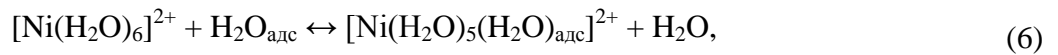
Оскільки одночасне перенесення двох електронів у реакції (2) є малоімовірним, то електровідновлення $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ на каталітичних центрах має відбуватися з послідовним перенесенням електронів. Вочевидь, константа A в рівнянні (4) залежить від потенціалу електрода, тобто у випадку уповільненої стадії перенесення першого електрона реакції (2) при $C^s_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+} = \text{const}$ рівняння (4) може бути записане у вигляді:

$$E = a - \frac{2,3RT}{(1 + \alpha)F} \lg|i|, \quad (5)$$

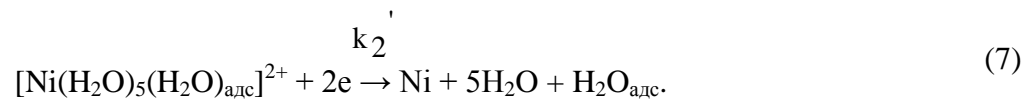
де E – потенціал електрода; a – константа; α – коефіцієнт перенесення катодної реакції (2).

При підстановці $\alpha = 0,5$ та $T = 333$ К в рівняння (5) передлогарифмічний множник дорівнює $-0,044$ В, останнє добре узгоджується з експериментальними значеннями кутового коефіцієнта, що відповідає першій ділянці тафелівських залежностей.

Маршрут Б Безпосереднє електровідновлення аквакомплексів нікелю(II) має відбуватися через оборотну адсорбційну стадію



оскільки при цьому має місце значна лабілізація внутрішньої координаційної сфери електроактивної частинки. Відповідно рівняння електрохімічної реакції має вигляд:



За умови застосовності ізотерми Генрі рівняння для густини струму набуває вигляду:

$$i = 2Fk_2' k_{\text{адс}} C^S [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, \quad (8)$$

де $k_{\text{адс}}$ – константа адсорбційної рівноваги; k_2' – константа швидкості реакції (7).

З рівняння (8) витікає, що теоретичний порядок реакції за іонами нікелю(II) дорівнює 1. Значення $p_{\text{Ni}^{2+}}$, розраховані для області високих перенапружень вказують на те, що наведений механізм задовільно описує експериментальні дані. Значна відмінність експериментальних величин кутових коефіцієнтів катодної та анодної тафелівських залежностей вказує на те, що реакція (7) протікає стадійно. Для визначення уповільненої стадії можна скористатися рівнянням:

$$b_k = - \frac{2,3RT}{F(m - 1 + \alpha_m)}, \quad (9)$$

яке пов'язує кутовий коефіцієнт тафелівської залежності (b_k), що спостерігається, дійсне значення коефіцієнта перенесення уповільненої стадії (α_m) та порядковий номер лімітуючої стадії (m).

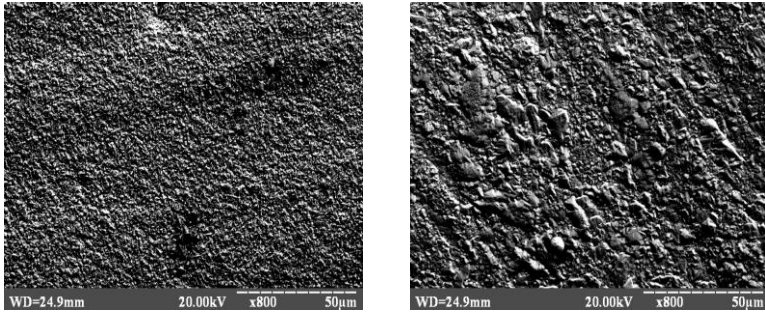
Величина m , розрахована при підстановці експериментальних значень b_k і $\alpha_m = 0,5$ в рівняння (9), виявилася близькою до одиниці. Отже, уповільненою стадією в реакції (7) є перенесення першого електрона.

Введення в електроліт сульфуровмісних органічних речовин, таких як натрій алілсульфонат, натрій ортоарилсульфонат та натрій сахаринат, що, зазвичай, використовуються при електроосажденні нікелю в сульфатних електролітах для надання покриттям заданих фізико-механічних властивостей, суттєво не впливає на механізм електровідновлення іонів нікелю(II), однак призводить до інгібування процесу. Гальмування відбувається, в основному, за рахунок блокування електродної поверхні і визначається здатністю органічних речовин до адсорбції. Встановлено, що вплив досліджуваних органічних речовин більшою мірою проявляється в метилсульфонатному

електроліті порівняно з сульфатним. Це вказує на те, що зв'язок адсорбованих добавок з поверхнею електрода у метилсульфонатному електроліті є більш міцним.

Четвертий розділ присвячено вивченню структури і фізико-механічних властивостей електролітичного нікелю.

Встановлено, що нікелеві покриття, електроосаджені із метилсульфонатного електроліту, є більш дрібнокристалічними порівняно з осадами, одержаними із сульфатного електроліту (рис. 5). Більш інтенсивне утворення нікель(II) гідроксиду поблизу електродної поверхні, обумовлене



а

б

Рис. 5. Морфологія поверхні нікелевих осадів, одержаних із електролітів:

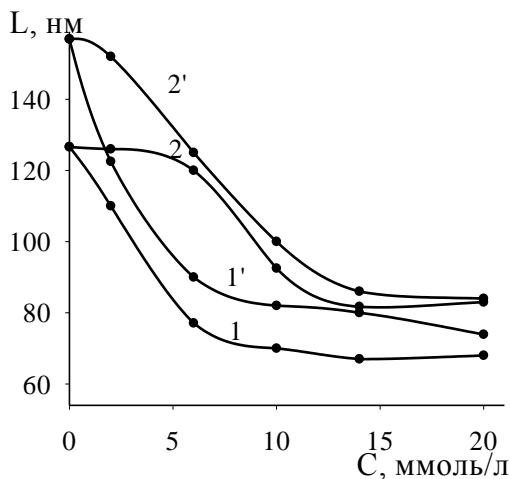
а) $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$;

б) $1,0 \text{ M NiSO}_4 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$.

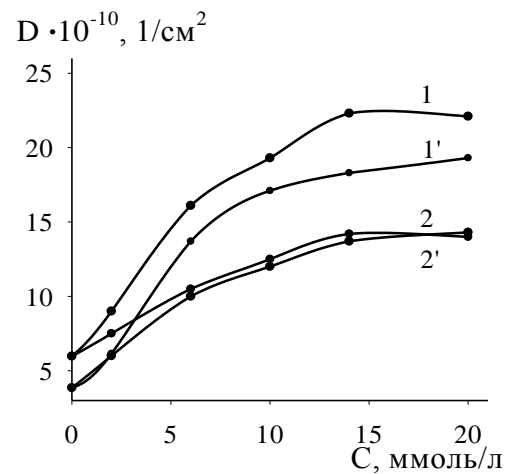
Умови електролізу: $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH } 3$, $T = 333 \text{ K}$

нижчими буферними властивостями метилсульфонатного розчину, сприяє суттєвішому інгібуванню зростання кристалів внаслідок адсорбції його на активних центрах росту. Введення у метилсульфонатний електроліт натрій алілсульфонату або натрій ортоарилсульфонату призводить до зміни структури осадів. Відбувається зменшення розмірів кристалітів і збільшення

густини дислокацій (рис. 6). Так само на структуру нікелевих осадів впливає і натрій сахаринат, проте його концентрація, при якій досягаються відповідні ефекти, є суттєво меншою.



а



б

Рис. 6. Вплив концентрації добавок на розміри кристалітів (а) та густину дислокацій (б) нікелевих покриттів, одержаних з електролітів:

1, 2 – $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$;

1', 2' – $1,0 \text{ M NiSO}_4 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ у присутності: 1,1' – натрій алілсульфонату; 2, 2' – натрій ортоарилсульфонату. Умови електролізу: $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH } 3$, $T = 333 \text{ K}$

У сульфатному електроліті спостерігаються аналогічні залежності, але порівняно з метилсульфонатним електролітом вплив добавок на структуру покриттів є дещо меншим, що може бути пов'язано з меншою їх адсорбцією.

Структурні зміни в нікелевих покриттях значною мірою позначаються на внутрішніх напруженнях, що виникають в осадах, та їх мікротвердості. Введення в метилсульфонатний електроліт від 6 ммоль/л до 20 ммоль/л натрій алілсульфонату або натрій ортоарилсульфонату призводить до значного зменшення внутрішніх напружень гальванопокриттів (рис. 7). У випадку натрій ортоарилсульфонату відбувається реверс напружень розтягнення на напруження стискання. Зменшення внутрішніх напружень при застосуванні натрій сахаринату, так само як і зміни в структурі покриттів, відбувається за значно менших концентрацій добавки, що може бути обумовлено її значною адсорбцією на нікелевому катоді.

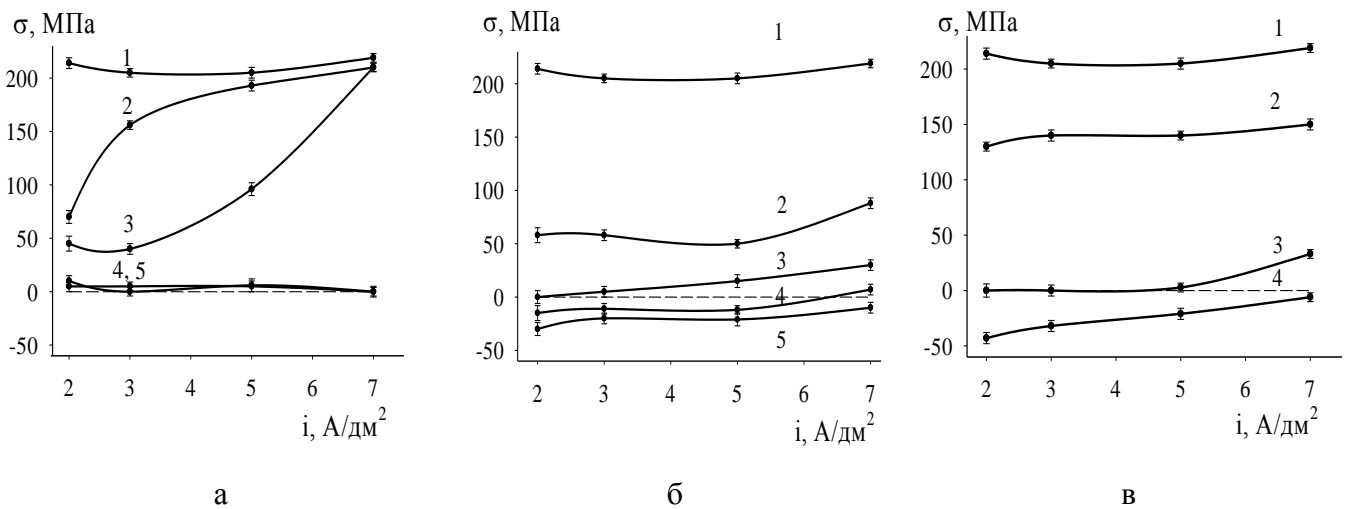


Рис. 7. Вплив густини струму осадження на внутрішні напруження нікелевих покриттів, одержаних із електроліту $1,0 \text{ M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3 \text{ M NaCl} + 0,7 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ з pH 3 та $T = 333 \text{ K}$ у присутності натрій алілсульфонату (а), натрій ортоарилсульфонату (б), натрій сахаринату (в), ммоль/л: а, б) 1 – без добавки; 2 – 6; 3 – 10; 4 – 14; 5 – 20; в) 1 – без добавки; 2 – 0,04; 3 – 0,40; 4 – 2,00

Встановлено, що при використанні досліджуваних органічних речовин у сульфатному електроліті спостерігається більш сильна залежність внутрішніх напружень від густини струму, що значно ускладнює застосування такого електроліту для гальванічного оброблення профільованих деталей. Натомість метилсульфонатний електроліт у цьому відношенні має суттєві переваги.

Згідно з дислокаційно-сорбційною моделлю спостережені внутрішні напруження гальванопокриттів є результатом дії протилежно спрямованих внутрішніх напружень розтягнення і внутрішніх напружень стискання.

Зменшення внутрішніх напружень розтягнення гальванопокриттів за присутності в електроліті сульфуровмісних органічних речовин обумовлене потраплянням в осад Сульфуру внаслідок відновлення добавок. У випадку розчинення Сульфуру в кристалічній решітці відбувається гальмування виходу дислокацій на межі зерен. Таким чином, запобігається зменшення об'єму кристалітів і виникнення напружень розтягнення. Напруження стискання можуть виникати внаслідок збільшення об'єму міжкристалітних проміжків, якому сприяє захоплення осадам чужорідних частинок, таких як вуглеводневі продукти розкладання добавки.

У рамках дислокаційної моделі внутрішні напруження розтягнення пов'язані з густиною дислокацій D та усередненим розміром кристалітів L наступним рівнянням:

$$\sigma = \hat{A} \sqrt{\frac{D^0 - D}{L}}, \quad (10)$$

де $B = \text{const}$, D^0 – вихідна густина дислокацій, що утворюються під час формування покриття.

Очевидно, підвищення густини дислокацій повинне супроводжуватися зниженням внутрішніх напружень розтягнення, а зменшення розміру кристалітів призводить до зворотної дії. Зіставлення значень внутрішніх напружень, густини дислокацій і розміру кристалітів дає підстави вважати, що ефект від збільшення густини дислокацій при застосуванні добавок переважає зворотню дію викликану зменшенням розмірів кристалітів.

Показано, що дія натрій алілсульфонату здебільшого пов'язана зі зменшенням внутрішніх напружень розтягнення, зумовленого потраплянням в осад Сульфуру у кількості, що близька до максимально можливої при утворенні твердого розчину Сульфуру в нікелі. Натомість у випадку натрій ортоарилсульфонату та натрій сахаринату збільшення внутрішніх напружень стискання є суттєвішим, що пов'язано з їх більшою взаємодією з поверхнею нікелевого електрода та вбудовуванням у покриття більшої кількості вуглеводневих продуктів розкладання добавки. Останнє підтверджується і даними з кількості Карбону, який потрапляє в нікелеве покриття у присутності цих органічних речовин в електроліті.

Встановлено, що органічні речовини впливають на величину мікротвердості нікелевих покриттів, в основному, шляхом подрібнення кристалітів та підвищення густини дислокацій осаду.

П'ятий розділ присвячено встановленню закономірностей електроосадження сплавів Ni-Fe із метилсульфонатного електроліту.

Встановлено, що сумісне електровідновлення іонів нікелю(II) та іонів феруму(II) із метилсульфонатного електроліту, так само як і з сульфатного, відбувається аномально, тобто швидкість розряду іонів менш благородного металу є більшою. Експериментальні дані свідчать, що введення іонів феруму(II) в електроліт нікелювання призводить до гальмування розряду іонів нікелю(II) (рис. 8). Ймовірно, механізм електровідновлення іонів у сплав є відмінним від осадження металів з індивідуальних електролітів. Характерно, що із метилсульфонатного електроліту співосадження металів відбувається в області більш позитивних потенціалів, ніж із сульфатного електроліту.

Аномальний характер електроосадження сплавів Ni-Fe обумовлює значну відмінність у співвідношенні концентрації компонентів сплаву в покритті та концентрацій їх солей в електроліті, і для одержання сплаву з вмістом заліза близько 20% до одномолярного електроліту нікелювання необхідно додавати 0,08 моль/л іонів феруму(II).

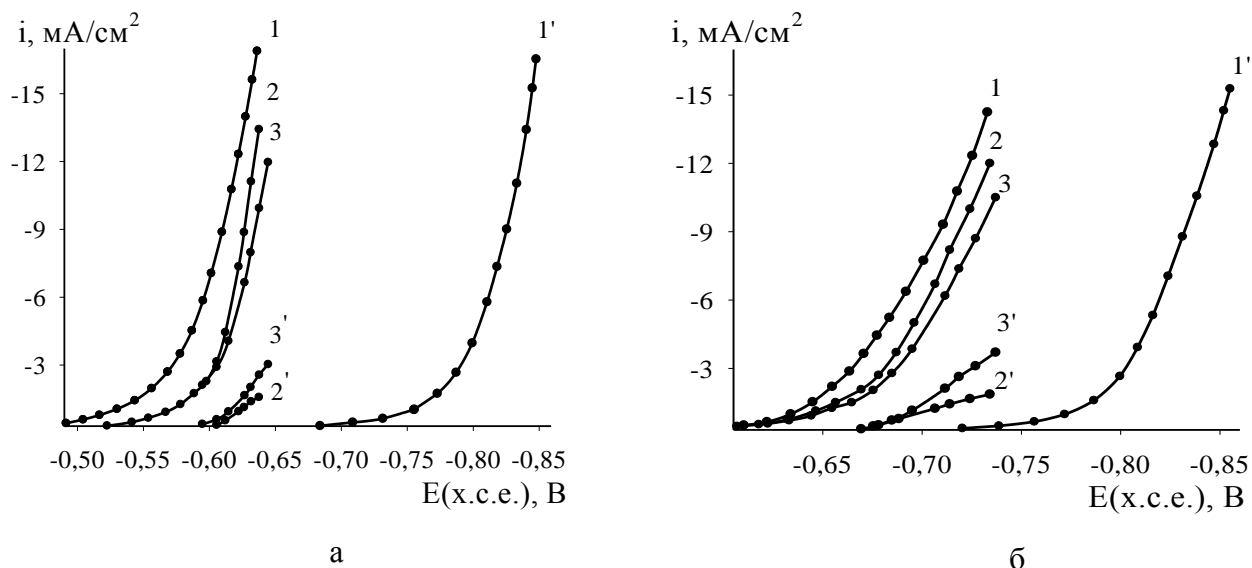


Рис. 8. Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю(II) (1, 2, 3) та іонів феруму(II) (1', 2', 3') з електролітів (рН 3 та $T = 333$ К):

а) X М $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,30$ М $\text{NaCl} + 0,70$ М $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,02$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + Y$ М $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$;

б) X М $\text{NiSO}_4 + 0,30$ М $\text{NaCl} + 0,70$ М $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,02$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + Y$ М FeSO_4 ,

де 1 – $X = 1,00$, $Y = 0,00$; 1' – $X = 0,00$, $Y = 1,00$;

2, 2' – $X = 1,00$, $Y = 0,03$; 3, 3' – $X = 1,00$, $Y = 0,08$

Введення в електроліт сульфуровмісних органічних речовин загальмовує електровиділення сплаву, але в діапазоні густин струму $2\text{--}7$ А/дм² значного впливу на склад сплаву не спостерігається, оскільки за цих умов відбувається приблизно однакове інгібування обох парціальних реакцій електровідновлення іонів сплавотвірних металів.

Не зважаючи на те, що для досліджуваних в даній роботі сплавів характерною є структура нікелю, у ній мають місце значні спотворення, обумовлені утворенням твердого розчину, параметри кристалічної решітки компонентів якого відрізняються. Наявність дефектів у структурі сплавів Ni-Fe призводить до осадження покриттів з високими внутрішніми напруженнями, для зменшення яких необхідним є використання значно більших концентрацій сульфуровмісних органічних речовин, ніж при електроосадженні нікелевих покриттів.

Встановлено, що при нанесенні нікель-залізних покриттів із метилсульфонатного електроліту механізм дії сульфуровмісних органічних речовин на внутрішні напруження такий самий, як і при електроосадженні нікелевих осадів. Однак, внутрішні напруження розтягнення в нікель-залізних покриттях, одержаних без добавок, суттєво переважають значення, які можуть бути компенсовані дією Сульфуру, вбудованого в кристалічну решітку. Тому одержання ненапружених покриттів сплавом Ni-Fe можливе лише за умови компенсування напружень розтягнення напруженнями стискання, які виникають внаслідок вбудовування в покриття вуглеводневих продуктів розкладання добавки.

У шостому розділі наведено дані з розробки лабораторної технології електроосадження нікелю і сплаву Ni-Fe з метилсульфонатних електролітів.

Встановлені закономірності впливу сульфуровмісних органічних речовин на електроосадження нікелю із метилсульфонатного електроліту дозволили розробити органічну композицію “НікЕлформ-МСК”, підібрати оптимальний склад електроліту та умови нанесення товстих ненапружених нікелевих покриттів.

Для нанесення покриттів товщиною 100–1000 мкм в діапазоні густин струму 2–10 А/дм² запропоновано електроліт: 1,0 М Ni(CH₃SO₃)₂ + 0,3 М NaCl + 0,7 М Н₃ВО₃ + 10 мл/л композиції “НікЕлформ-МСК”, Т = 333 К, рН 3.

Виявлені особливості електроосадження сплавів Ni-Fe із метилсульфонатного електроліту дозволили розробити композицію органічних речовин “Феронік-МСК” і вибрати оптимальні умови для нанесення малонапружених дзеркально блискучих покриттів сплавом Ni-Fe (12–23% Fe) в діапазоні густин струму 1–7 А/дм².

Для нанесення блискучих нікель-залізних покриттів запропоновано електроліт: 1,0 М Ni(CH₃SO₃)₂ + 0,3 М NaCl + 0,7 М Н₃ВО₃ + 0,02 М С₆Н₈О₆ + 0,08 М Fe(CH₃SO₃)₂ + 15 мл/л композиції “Феронік-МСК”, Т = 333 К, рН 3.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз комплексу експериментальних даних з впливу природи аніона на буферні властивості електроліту і кінетичні закономірності електровідновлення іонів нікелю(II) на нікелевому та ртутному електродах дозволив встановити механізм даної реакції, який включає два паралельні маршрути. За низьких перенапружень превалює реакція електровідновлення гідросокомплексів нікелю(II), швидкість якої значною мірою залежить від потенціалу та концентрації гідросокомплексів у приелектродному шарі. В області високих потенціалів переважає електровідновлення аквакомплексів нікелю(II), яке характеризується меншою залежністю швидкості від потенціалу електрода та концентрації електроактивних частинок.

2. Показано, що перенапруження реакції електровідновлення іонів нікелю(II) зростає в ряді аніонів ClO₄⁻ < CH₃SO₃⁻ < SO₄²⁻. Цьому ряду відповідає зменшення концентрації електроактивних частинок у приелектродному шарі, що обумовлено, як стійкістю комплексів іонів нікелю(II) з аніонами досліджуваних кислот, так і буферними властивостями відповідних електролітів.

3. Встановлено, що сульфуровмісні органічні речовини інгібують електровідновлення іонів нікелю(II) із метилсульфонатного електроліту, практично не впливаючи на механізм процесу. Показано, що інгібуючий ефект в метилсульфонатному електроліті переважає значення, що відповідають сульфатному електроліту. Оскільки катодний процес у метилсульфонатному електроліті відбувається в області потенціалів, менш віддалених від потенціалу нульового заряду, то адсорбція органічних речовин у цьому випадку є більш сильною.

4. Встановлено, що сульфуровмісні органічні речовини впливають на структуру і фізико-механічні властивості нікелевих покриттів, одержаних із метилсульфонатного електроліту. На підставі кореляції між кількістю Сульфуру та Карбону, що потрапляють в нікелевий осад, і внутрішніми напруженнями покриттів доведено придатність для досліджуваної системи дислокаційно-сорбційної моделі виникнення внутрішніх напружень. Запропоновано принцип керування властивостями нікелевих покриттів, який полягає в тому, що в електроліт вводяться такі сульфуровмісні органічні речовини, які забезпечують вбудовування Сульфуру в кристалічну решітку нікелю.

5. Виявлено аномальний механізм сумісного електровідновлення іонів нікелю(II) та феруму(II) із метилсульфонатного електроліту, що полягає в інгібуванні електровідновлення нікелю при одночасному прискоренні осадження заліза в сплав.

6. Встановлено, що вміст заліза в сплаві меншою мірою залежить від густини струму у випадку метилсульфонатного електроліту порівняно з сульфатним електролітом. Це пов'язано з відмінністю співвідношень концентрацій електроактивних частинок у приелектродному шарі для досліджуваних електролітів. Слабка залежність складу сплаву від густини струму дозволяє одержувати із метилсульфонатного електроліту нікель-залізни покриття сталого складу в широкому діапазоні густин струму.

7. Показано, що покриття сплавами Ni-Fe із задовільними фізико-механічними властивостями одержують тільки в присутності органічних добавок. Розроблено композицію органічних сполук “Феронік-МСК” і встановлено оптимальні умови електроосадження нікель-залізних покриттів (12–23% Fe), що мають дзеркальний блиск і низькі внутрішні напруження.

8. Показано можливість електроосадження ненапружених товстошарових нікелевих покриттів із метилсульфонатного електроліту при використанні розробленої на основі одержаних експериментальних даних композиції органічних сполук “НікЕлформ-МСК”.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ

1. Скнар И. В. Закономерности электроосаждения никелевых гальванопокрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок / И. В. Скнар, Ю. Е. Скнар, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С. 156–159.

Здобувачем визначено вплив сульфуровмісних добавок на внутрішні напруження нікелевих покриттів, одержаних з сульфатного електроліту.

2. Скнар И. В. Получение никелевых гальванопокрытий из сульфатных и метансульфонатовых электролитов / И. В. Скнар, Ю. Е. Скнар, Ф. И. Данилов // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 32. – С. 147–153.

Здобувачем досліджено кінетику електроосадження нікелю із метилсульфонатного електроліту та вплив сульфуровмісних ароматичних добавок на цей процес і властивості одержуваних покриттів.

3. Скар І. В. Влияние некоторых серосодержащих органических добавок на физико-механические свойства никелевых гальванопокрытий, полученных из метансульфоновых электролитов / И. В. Скар, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 1. – С. 115–119.

Здобувачем досліджено вплив натрій алілсульфонату, натрій ортоарилсульфонату та натрій сахаринату на фізико-механічні властивості нікелевих покриттів, електроосаджених із метилсульфонатного електроліту.

4. Скар І. В. Структура никелевых гальванопокрытий, осажденных из метансульфоновых электролитов и их физико-механические свойства / И. В. Скар, А. С. Баскевич, Ф. И. Данилов. // Вісник Харківського національного університету. – 2009. – Вип. 17(40). – № 870. – С. 292–295.

Здобувачем встановлено кореляцію між структурою нікелевих осадів, одержаних із метилсульфонатного електроліту та їх властивостями.

5. Электроосаждение блестящих покрытий сплавом никель-железо / Ф. И. Данилов, И. В. Скар, Ю. Е. Скар, В. М. Вакуленко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 1. – С. 11–15.

Здобувачем досліджено закономірності електроосадження сплавів Ni-Fe.

6. Роль сульфуровмісних органічних добавок у електроосадженні малонапружених нікелевих покриттів із метансульфонової електролітів / І. Скар, О. Баскевич, Ю. Скар, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – № 8. – С.295–300.

Здобувачем визначено роль Сульфуру, що потрапляє в нікелеві покриття при використанні органічних добавок, в осажденні малонапруженого нікелю.

7. Пат. 88743 Україна, МПК C25D 3/12. Електроліт для електрохімічного нанесення нікелевих покриттів / Скар І. В, Скар Ю. Є., Данилов Ф. Й. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – №а2008 10258 ; заявл. 11.08.2008 ; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 21.

Здобувачем обрано оптимальний склад електроліту для нанесення малонапружених нікелевих покриттів.

8. Пат. 92972 Україна, МПК C25D 3/56. Електроліт для електрохімічного нанесення блискучих нікель-залізних покриттів / Скар І. В, Скар Ю. Є., Данилов Ф. Й. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – №а2009 05164 ; заявл. 25.05.2009 ; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

Здобувачем визначено оптимальний склад електроліту для нанесення блискучих нікель-залізних покриттів.

9. Скар І. В. Электроосаждение никелевых покрытий в присутствии сульфонатов / И. В. Скар // Сучасні технології хімічних та харчових виробництв : I Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 26–29 травня 2008 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 72.

Здобувачем одержано експериментальні дані з впливу натрій алілсульфонату та натрій ортоарилсульфонату на внутрішні напруження нікелевих осадів.

10. Скар І. В. Особливості електроосадження нікелю із метансульфонової електролітів / І. В. Скар, Т. Є. Бутиріна, Ю. Є. Скар // I Міжнар (III Всеукр.) конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23–25 квітня 2008 р. : зб. тез доп. – Київ, 2008. – С. 124.

Здобувачем встановлено особливості кінетики електровідновлення іонів нікелю(II) із метилсульфонатного електроліту.

11. Скар І. В. Метансульфонової електроліти для електроосадження нікелю / І. В. Скар // Хімія і сучасні технології : IV Міжнар. наук.-техніч. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 22–24 квітня 2009 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 111.

Здобувачем досліджено електроактивність сульфуровмісних добавок на ртутному електроді.

12. Скар І. В. Порівняльний аналіз сульфатних та метансульфонової електролітів нікелювання / І. В. Скар // II Міжнар. (IV Всеукр.) конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 22–24 квітня 2009 р. : зб. тез доп. – Київ, 2009. – С. 98.

Здобувачем виконано порівняльний аналіз кінетики електроосадження нікелю і його властивостей для метилсульфонатного та сульфатного розчинів.

13. Скар І. В. Нікель-залізни покриття – альтернатива блискучому нікелю / І. В. Скар, Ф. Й. Данилов, В. М. Вакуленко // VII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 1–4 червня 2009 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 121.

Здобувачем доведено можливість осадження замість нікелю блискучих нікель-залізних покриттів з високими фізико-механічними властивостями.

14. Данилов Ф. Й. Полифункциональные гальванопокрытия никелем и сплавом никель-железо, полученные из метансульфонової електролітів / Ф. Й. Данилов, І. В. Скар, Ю. Е. Скар // Прикладная физическая химия и нанохимия : междунар. конф., 10–14 окт. 2009 г. : тезисы докл. – Симферополь, 2009. – С. 123.

Здобувачем встановлено відмінність у кінетиці електроосадження нікелю і сплавів Ni-Fe в метилсульфонатному та сульфатному електролітах.

15. Скар І. В. Электроосаждение сплавів Ni-Fe із метансульфонової електролітів / І. В. Скар // Молодіжний електрохімічний форум, 22–25 вересня 2009 р. : тези доп. – Харків, 2009. – С. 89.

Здобувачем досліджено вплив натрій сахаринату на склад сплавів Ni-Fe.

16. Скнар І. В. Особливості кінетики електровідновлення нікелю із метансульфонового електроліту / І. В. Скнар // VIII Всеукр. конф. молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 11–14 травня 2010 р. : тези доп. – Харків, 2010. – С. 113.

Здобувачем визначено буферні властивості водних розчинів $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, NiSO_4 .

17. Скнар І. В. Механізм електровідновлення нікелю із метансульфонового електроліту / І. В. Скнар // VII Регіональна конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17–19 травня 2010 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2010. – С. 68.

На основі парціальних вольтамперограм електровідновлення іонів нікелю(II) із метилсульфонатного, сульфатного та перхлоратного електролітів здобувачем розраховано кінетичні параметри та встановлено механізм реакції.

18. Скнар І. В. Электроосаждение полифункциональных никелевых покрытий из метансульфоновых электролитов / И. В. Скнар // XIII конф. молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, 3–5 листопада 2010 р. : тези доп. – Одеса, 2010. – С. 53.

Здобувачем досліджено ступінь впливу сульфуровмісних добавок на властивості нікелевих покриттів залежно від їх природи та концентрації.

19. Скнар І. В. Влияние аллилсульфоната натрия на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов / И. В. Скнар, Ю. Е. Скнар // Хімія та сучасні технології : V Міжнар. наук.-техніч. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 22–24 квітня 2011 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. Т. 1. – С. 143.

Здобувачем встановлено вплив натрій алілсульфонату на кінетику електроосадження нікелю із метилсульфонатного та сульфатного електролітів, визначено зміни структури покриттів при потраплянні в них Сульфуру.

АНОТАЦІЯ

Скнар І.В. Электроосаждения никелю та його сплавів із метилсульфонатних електролітів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ, 2011.

Дисертаційна робота присвячена встановленню кінетичних закономірностей електроосадження нікелю та сумісного електровідновлення іонів нікелю(II) і феруму(II) із метилсульфонатних електролітів, а також виявленню характеру впливу сульфуровмісних органічних речовин на кінетику електроосадження нікелевих та нікель-залізних покриттів, їх структуру та фізико-механічні властивості.

На підставі комплексу експериментальних даних встановлено механізм електровідновлення іонів нікелю(II), який включає два паралельні маршрути. При низьких перенапруженнях превалює реакція електровідновлення гідросокомплексів нікелю(II), швидкість якої значною мірою залежить від потенціалу та концентрації гідросокомплексів у приелектродному шарі. В області високих потенціалів переважає електровідновлення аквакомплексів нікелю(II), яке характеризується меншою залежністю швидкості від потенціалу електрода та концентрації електроактивних частинок.

Виявлено аномальний характер осадження сплавів Ni-Fe із метилсульфонатного електроліту.

Встановлено, що вплив сульфуровмісних органічних речовин на структуру і фізико-механічні властивості нікелевих і нікель-залізних покриттів, одержаних із метилсульфонатних електролітів, пов'язаний з вбудовуванням в осаді продуктів розкладання добавок.

Ключові слова: електровідновлення іонів нікелю(II), метилсульфонатний електроліт, електролітичний сплав Ni-Fe, сульфуровмісні добавки.

АННОТАЦИЯ

Скнар И.В. Электроосаждение никеля и его сплавов из метансульфонатных электролитов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственный высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепропетровск, 2011.

Диссертационная работа посвящена установлению кинетических закономерностей электроосаждения никеля и совместного электровосстановления ионов никеля(II) и железа(II) из метансульфонатных электролитов, а также выявлению характера влияния серосодержащих органических веществ на кинетику электроосаждения никелевых и никель-железных покрытий, их структуру и физико-механические свойства.

Установлено, что перенапряжение электроосаждения никеля возрастает в ряду анионов ClO_4^- , CH_3SO_3^- , SO_4^{2-} . Это обусловлено, как устойчивостью комплексов ионов никеля(II) с анионами исследуемых кислот, так и буферными свойствами соответствующих электролитов.

На основании комплекса экспериментальных данных установлен и механизм электровосстановления ионов никеля(II), который включает два параллельных маршрута. При низких перенапряжениях доминирует электровосстановление гидросокомплексов никеля(II). Скорость процесса при этом значительно зависит от потенциала и концентрации гидросокомплексов в приелектродном пространстве. При смещении потенциала электрода в отрицательную область преоб-

ладающим становится электровосстановление аквакомплексов никеля(II), скорость которого слабее зависит от потенциала электрода и концентрации электроактивных частиц.

Введение в метансульфонатный электролит серосодержащих органических добавок существенно не влияет на механизм электровосстановления ионов никеля(II), но приводит к ингибированию процесса. Торможение, в основном, происходит за счет блокировки электродной поверхности, и в метансульфонатном электролите проявляется в большей степени, чем в сульфатном. Это обусловлено большей адсорбцией анионных добавок в области потенциалов менее удаленной от потенциала нулевого заряда.

Установлен аномальный характер соосаждения никеля и железа из метансульфонатного электролита. Отмечена меньшая зависимость состава сплава от плотности тока в сравнении с сульфатным электролитом, связанная с отличием соотношений концентраций электроактивных частиц в приэлектродном пространстве для метансульфонатного и сульфатного электролитов.

Показано, что влияние серосодержащих органических соединений на структуру и физико-механические свойства никелевых и никель-железных гальванопокрытий, полученных из метансульфонатных электролитов, связано с внедрением в осадки продуктов разложения добавок.

Ключевые слова: электровосстановление ионов никеля(II), метансульфонатный электролит, электролитический сплав Ni-Fe, серосодержащие добавки.

SUMMARY

Skнар I.V. Electrodeposition of nickel and its alloys from methanesulfonic electrolytes. – Manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of chemical science on specialty 02.00.05 – electrochemistry. Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 2011.

Dissertation is devoted to investigation of the nickel electrodeposition kinetics and co-electroreduction of nickel(II) ions and ferum(II) ions from methanesulfonic electrolytes and also to establish the character of influence of organic sulfur compounds in this process, structure and physical-mechanical properties of coatings.

It was shown that the mechanism of electroreduction of nickel(II) ions consists of two parallel paths. At low overpotentials electroreduction of nickel(II) ions takes place with participation of hydroxy-complex. Rate of this process depends on potential and concentration of hydroxycomplex in the near electrode layer largely. At high overpotentials electroreduction of nickel(II) ions takes place with participation of aquacomplexes. This process is characterized by less dependence of reaction rate on potential of electrode and concentration of electroactive particles.

The anomalous mechanism of electrodeposition of nickel-iron alloys from methanesulfonic electrolyte was found.

It was set that organic sulfur compounds influence on a structure and physical-mechanical properties of nickel and nickel-iron coatings through the incorporation in deposit of decomposition products of additives.

Key words: electroreduction of nickel ions, methanesulfonic electrolyte, Ni-Fe electrochemical alloy, sulfuric additives.

Підписано до друку 05.09.11. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов.-друк. арк. 0,76. Облік.-вид. арк. 0,79. Тираж 100 прим. Замовлення № 76.
Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

УДХТУ, 49005, Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру