

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА

© 2009 Ву Тхи Зуен, О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Е. А. Котлярова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 15.01.2009 г.

Аннотация. Исследовано влияние природы фонового аниона (Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) на характеристики процесса осаждения никелевых покрытий. Установлено, что анионный состав электролита оказывает значительное влияние не только на кинетику роста осадка, но и на его свойства. Выявленные различия обусловлены, в первую очередь, комплексообразующими и буферными свойствами исследуемых анионов. На основании теоретического анализа ионных равновесий в электролите и сопоставления с буферными свойствами растворов различного состава предложены принципы подбора эффективных буферных добавок для многокомпонентных электролитов.

Ключевые слова: никель, электроосаждение, кинетика, анионы фона, буферная емкость, ионные равновесия, каталитическая активность,

ВВЕДЕНИЕ

Никелевые покрытия применяют в различных отраслях промышленности. Однако свойства осадков в значительной мере определяются их составом и структурой, которые, в свою очередь зависят от условий формирования, в частности, природы фонового аниона. Влияние последнего фактора может быть обусловлено изменением активности катиона металла за счет образования комплексов, склонностью катода к пассивации, специфической адсорбцией отдельных анионов. Влияние анионного состава на кинетику электроосаждения никеля и свойства образующихся осадков изучено не до конца. В литературе представлен большой массив данных по кинетике осаждения, структуре и свойствам никелевых покрытий, осаждаемых из сульфатных [1—3], хлоридных [3—6] и сульфаматных [7—9] электролитов, однако на их основании нельзя выявить никаких корреляций, поскольку зачастую исследования проводились в разных экспериментальных условиях. Кроме того, необходимо учитывать возможное взаимодействие добавок с основными компонентами раствора, которое может влиять на ионные равновесия в системе, величину буферной емкости и приводить к изменению области рН наиболее эффективного буферного действия электролитов. Поэтому целью нашей работы явилось изучение влияния природы фонового аниона на кинетику электроосаждения никеле-

левых покрытий из глицинсодержащих электролитов, их состав, структуру, каталитическую активность, а также ионный состав электролита и его буферные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение никелевых покрытий проводили из растворов, содержащих глицин, с постоянным соотношением концентраций $C_{\text{Ni}^{2+}} : C_{\text{HGly}}$, различающихся ионной силой (I) и природой фонового аниона: Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- (Ac^-), (табл. 1). Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификаций «х.ч.» и «ч.д.а.». Поляризационные измерения осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. В качестве рабочего использовали Ni-электрод ($s_{\text{компл.}} = 0.45 \text{ см}^2$), вспомогательного — платиновую сетку, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (потенциалы в работе даны относительно с.в.э.). Поляризационные кривые получали в потенциодинамическом режиме; во всех остальных случаях использовали гальваностатический режим.

Для анализа состава и структуры покрытий их осаждали на медные пластины из электролитов 1—3 в течение 20 мин при $i = -5 \text{ мА/см}^2$ или -50 мА/см^2 . Выход металла по току (ВТ_k) находили гравиметрическим методом по отношению заряда,

Таблица 1. Составы исследуемых электролитов

Компонент	Концентрация компонента в электролите, моль/л					
	1	2	3	4	5	6
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.08	0.08	0.08	0.013	0.013	0.013
NH ₂ CH ₂ COOH	0.20	0.20	0.20	0.03	0.03	0.03
NaCl	1.80	—	—	0.37	—	—
Na ₂ SO ₄	—	0.60	—	—	0.12	—
CH ₃ COONa·3H ₂ O	—	—	1.80	—	—	0.37
pH = 5.0	I = 2.0 моль/л			I = 0.4 моль/л		

пошедшего на осаждение покрытия, к пропущенному заряду. Оценку срока службы проводили для растворов 4—6 при плотности тока $i = -60$ мА/см², визуально контролируя внешний вид осадка и раствора и определяя кислотность последнего с помощью универсального иономера ЭВ-74. О морфологии свежесоздаваемых покрытий и их химическом составе судили на основании микрофотографий поверхности, снятых сканирующим растровым микроскопом JEOL 6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA 250 (20 кВ, 1 мкА). Относительные факторы шероховатости поверхности никелевых покрытий $f_r = S_{\text{покр.}}/S_{\text{комп.}}$ определяли методом хронопотенциометрии отключения тока [10, 11]. Для оценки их каталитических свойств были выбраны реакции анодного окисления гипофосфит-иона в 0.25 М NaH₂PO₂ и катодного выделения водорода в 0.05 М H₂SO₄.

Для исследований буферных свойств электролитов 1—3 осуществляли потенциометрическое титрование их точного объема (20.0 мл) в ячейке, снабженной магнитной мешалкой. В качестве титрантов применяли 1.0 М растворы NaOH или HCl. Для измерений использовали универсальный иономер ЭВ-74. Буферную емкость β исследуемых растворов в зависимости от pH находили по кривым титрования, используя формулу:

$$\beta = \frac{C_T \cdot V_T}{V_{ал} \cdot \Delta pH} \times 1000; \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3} \right], \quad (1)$$

где C_T и V_T — концентрация раствора титранта и его объем; $V_{ал}$ — аликвота исследуемого электролита; ΔpH — изменение кислотности раствора. При установлении влияния концентрации глицина на величину β буферную емкость определяли по изменению кислотности раствора при добавлении 1.0 мл титранта:

$$\beta = 50/\Delta pH \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Кинетика электроосаждения никеля из электролитов различного анионного состава

Поляризационные кривые осаждения никеля из концентрированных электролитов 1—3 (табл. 1), исправленные на ток фона, представлены на рис. 1. Они имеют сходную форму, однако катодный максимум смещается в область более отрицательных потенциалов при переходе от хлоридных растворов к сульфатным и особенно ацетатным; плотности токов пика ($i_{\text{max}}^{\text{oc}}$) в хлоридных и сульфатных электролитах близки между собой, тогда как в ацетатных $i_{\text{max}}^{\text{oc}}$ оказывается примерно в 2 раза выше.

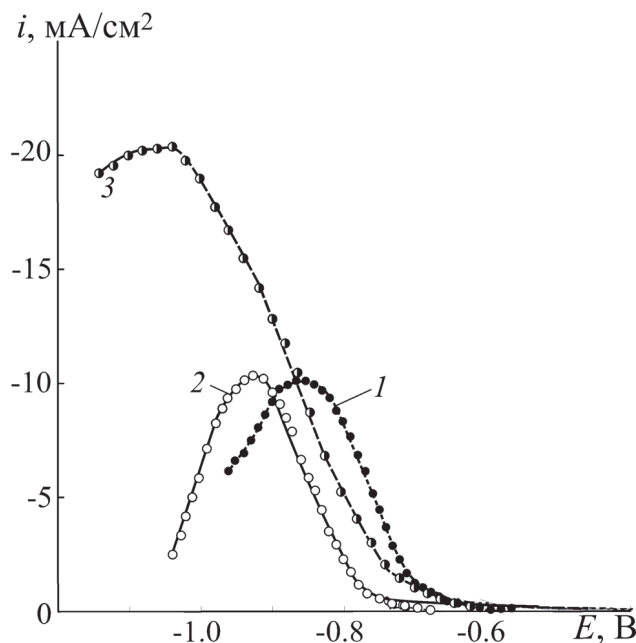


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения никеля из растворов различного анионного состава (цифры отвечают номерам электролитов в табл. 1). Скорость развертки потенциала $v = 0.05$ В/с.

Было установлено, что в ряду $\text{Cl}^- \text{---} \text{SO}_4^{2-} \text{---} \text{Ac}^-$ наблюдается рост тафелевского наклона b и снижение константы скорости переноса заряда k_s (табл. 2). Переход от сульфатных к хлоридным и ацетатным электролитам не приводит к смене механизма процесса, а потому причину наблюдаемых изменений параметров осаждения никеля следует искать в различиях качественного и количественного состава этих растворов.

Стандартный термодинамический анализ [12] ионных равновесий в системах $\text{Ni}^{2+} \text{---} \text{Gly}^- \text{---} \text{L}^-$ ($\text{L}^- = \text{Gly}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ac}^-$), проведенный с использованием уравнений материального баланса и электронейтральности, показал, что в хлоридном растворе при выбранном $\text{pH} = 5.0$ никель находится в основном в свободном состоянии и в виде монолигандного комплекса с глицином; в сульфатном — практически полностью в виде $[\text{NiSO}_4]^0$, а в ацетатном — преимущественно в форме комплекса $[\text{NiAc}_2]^0$ (табл. 3). Сопоставляя данные табл. 3 и

рис. 1, можно сделать вывод, что увеличение перенапряжения осаждения никеля при переходе от хлоридных электролитов к ацетатным связано с уменьшением концентрации свободных ионов никеля. Другой возможной причиной является пассивация поверхности, характерная для никелевых электродов. Известно [13], что Cl^- -ионы, в отличие от SO_4^{2-} и Ac^- , за счет их специфической адсорбции служат хорошими активаторами поверхности, что, объясняет также и высокие значения константы скорости переноса заряда в хлоридных растворах. Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на значительную поляризацию, скорость разряда ионов никеля в ацетатных растворах заметно выше, чем для других исследованных электролитов. Этот эффект экзальтации тока хорошо известен и объясняется уменьшением толщины диффузионного слоя за счет перемешивания прикатодной зоны раствора пузырьками водорода, выделяющегося из молекул уксусной кислоты [14, 15].

Таблица 2. Характеристики процесса электроосаждения никеля и полученных осадков

№	Параметры процесса осаждения			ВТ _к , % при $-i$ (мА/см ²)			Состав осадка, масс. %		f_r
	$-b$, В	αn_α	k_s , см/с	5	50	Ni	O	C	
1	0.075	0.35±0.08	5.44·10 ⁻⁹	71.44	14.04	94.38	1.09	4.53	15.25
2	0.077	0.37±0.07	1.35·10 ⁻¹⁰	63.56	7.22	94.13	2.03	3.85	1.27
3	0.101	0.29±0.05	1.22·10 ⁻¹⁰	51.29	21.81	94.57	1.51	3.92	0.96

Таблица 3. Равновесный состав исследуемых растворов никелирования при $\text{pH} = 5.0$ (номера электролитов соответствуют их обозначениям в табл. 1)

Комплекс	$\lg k$ [18]	Доля комплекса в растворе		
		1	2	3
$[\text{Ni}]^{2+}$	—	0.3973	0.0091	0.0064
$[\text{NiGly}]^+$	6.16	0.3808	0.0117	0.0088
$[\text{NiGly}_2]^0$	11.11	0.0545	0.0013	0.0016
$[\text{NiGly}_3]^-$	14.43	0.0000	0.0001	0.0008
$[\text{NiOH}]^+$	4.97	0.0000	0.0001	0.0016
$[\text{NiCl}]^+$	-0.69	0.1424	—	—
$[\text{NiCl}_2]^0$	-1.69	0.0129	—	—
$[\text{NiSO}_4]^0$	2.32	—	0.9780	—
$[\text{NiAc}]^+$	1.43	—	—	0.1600
$[\text{NiAc}_2]^0$	2.12	—	—	0.8257

2. Длительность работы электролита и выход металла по току

Для оценки влияния природы фонового аниона на длительность работы электролита были выбраны разбавленные растворы 4—6 (табл. 1) и большая плотность тока $i = -60 \text{ мА/см}^2$, что позволило в сжатые сроки выявить различия между исследуемыми электролитами. В процессе осаждения покрытия контролировали pH раствора и внешний вид осадка. Опыт прекращали при достижении pH гидратообразования (pH_{hf}), о котором судили по помутнению раствора.

Результаты эксперимента показали, что если начальный pH исследуемых растворов установить на уровне 5.0, то сроки службы хлоридного и сульфатного электролитов оказываются близки между собой и незначительны: уже после 15 мин работы в них достигается pH гидратообразования, а на электроде выпадает черный осадок, легко удаляющийся при стирании. Длительность работы ацетатного электролита в этих условиях существенно выше: он позволяет получать качественные осадки в течение примерно 50 мин (рис. 2а). При уменьшении начального pH растворов до 2.5 сульфатный электролит обеспечивает длительность работы, примерно в 1.5 раза большую, чем хлоридный, а срок службы ацетатного раствора возрастает до ~140 мин (рис. 2б). Следует отметить, что pH_{hf} увеличивается при переходе от хлоридных растворов к ацетатным (табл. 4), что объясняется, как было показано выше, более низкой концентрацией ионов никеля (II) в последних.

Наблюдаемые различия в сроках службы коррелируют с буферными свойствами исследуемых растворов (табл. 4). При низких значениях pH буферная емкость сульфатного электролита заметно выше, чем хлоридного, тогда как при pH = 5 они сопоставимы; для ацетатного раствора аналогичная характеристика на порядок выше, что и обуславливает медленное изменение его кислотности даже при интенсивном выделении водорода.

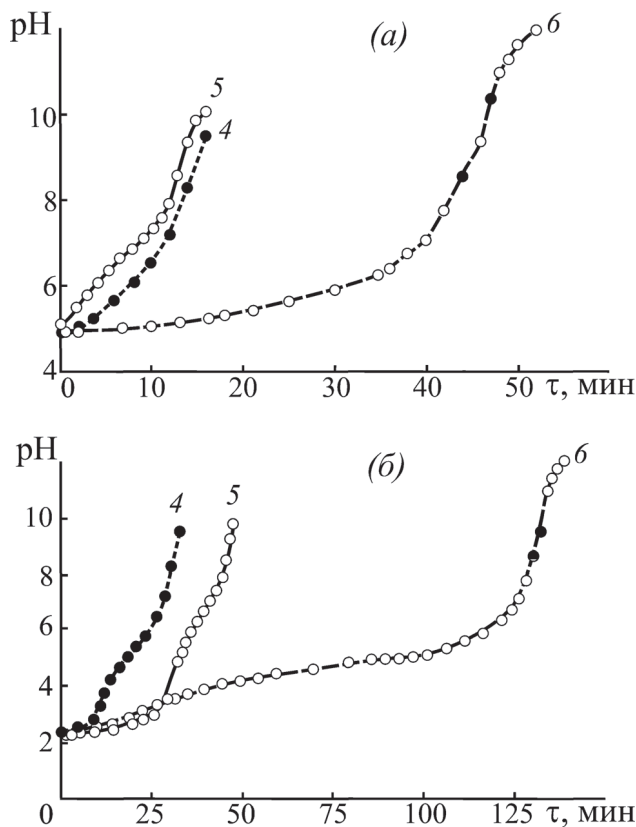


Рис. 2. Зависимости pH электролитов никелирования различного анионного состава от времени электролиза: (а) $\text{pH}_0 = 5.0$; (б) $\text{pH}_0 = 2.5$ ($i = -60 \text{ мА/см}^2$; цифры отвечают номерам электролитов в табл. 1).

Выходы металла по току определяли в концентрированных растворах 1—3. Результаты гравиметрических измерений приведены в табл. 2. Было установлено, что при небольшой плотности катодного тока ($i = -5 \text{ мА/см}^2$) максимальный выход обеспечивает хлоридный электролит, а минимальный — ацетатный. Это связано с высокой поляризацией восстановления ионов никеля из ацетатных растворов (для сравнения, $\eta_{\text{Ac}^-} \approx 1.7\text{В}$, $\eta_{\text{Cl}^-} \approx 1.1\text{В}$), в результате чего потенциал осаждения металла смещается в область интенсивного выделения водорода. Причиной столь высокой поляризации помимо факторов, указанных выше, может служить

Таблица 4. Характеристика исследуемых электролитов

Электролит	Время работы, мин		Буферная емкость, моль/м ³		pH_{hf}
	$\text{pH}^0 = 2.5$	$\text{pH}^0 = 5.0$	$\text{pH} = 2.5$	$\text{pH} = 5.0$	
4	33	16	146.8	65.4	9.56
5	48	16	244.6	50.6	9.85
6	138	52	—	856.2	11.95

низкая электропроводность растворов ацетатов, которая, по данным авторов [16], примерно в 1.5 раза ниже, чем у сульфатных и хлоридных растворов той же концентрации. Вместе с тем, стоит отметить, что при увеличении плотности катодного тока в 10 раз наиболее высокий выход по току удается получить именно в ацетатном электролите за счет его хороших буферных свойств [17].

3. Состав и морфология осажденных покрытий

Проведенный анализ состава покрытий показал, что во всех случаях они представляют собой практически чистый никель со следами углерода и кислорода (табл. 2). Их источником могут служить молекулы глицина, который, по данным радиометрических измерений [18], включается в покрытия при осаждении.

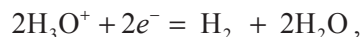
SEM-фотографии поверхности никелевых покрытий, осажденных из электролитов различного анионного состава, показаны на рис. 3. Микрорельеф поверхности исследованных образцов сформирован сфероидами, количество и размер которых определяются природой фонового аниона. Покрытия, осажденные из хлоридного раствора, характеризуются наличием наиболее крупных сферических кластеров однородного размера с четко выраженными границами зерен. При переходе к сульфатным растворам поверхность становится более гладкой с отдельно стоящими сфероидами различного размера. На покрытиях, осажденных из ацетатного электролита, практически не прослеживаются отдельных зерен, однако для них характерно присутствие трещин, указывающих на значительные внутренние напряжения. Наблюдаемые расхождения в морфологии поверхности осадков хорошо коррелируют с определенными для них значениями относительных факторов шероховатости f_r (табл. 2), и могут быть объяснены различием в прочности комплексов никеля с анионами фона: чем они устойчивее, тем более мелкодисперсные осадки образуются.

4. Каталитическая активность осажденных покрытий

В качестве модельных реакций для оценки каталитической активности никелевых покрытий были выбраны анодное окисление гипофосфит-иона



и катодное выделение водорода



скорость которых, согласно современным воззрениям, определяется прочностью связи $\text{M}-\text{H}_{\text{адс}}$ [19, 20] и, следовательно, должна зависеть от состояния поверхности.

Анодные поляризационные кривые, полученные в растворе NaH_2PO_2 на никелевых покрытиях,

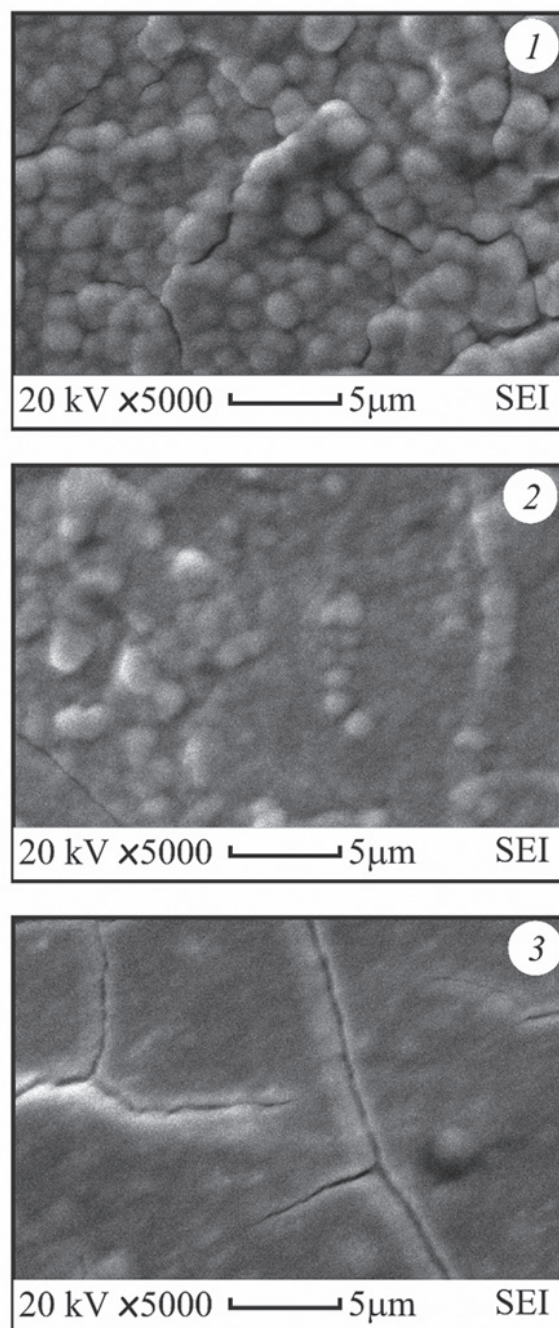
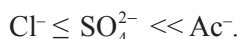


Рис. 3. Электронные микрофотографии (а) Ni-покрытий, осажденных из растворов с различным анионным составом (цифры отвечают номерам электролитов в табл. 1).

осажденных из электролитов 1—3, показаны на рис. 4а. Они характеризуются наличием максимума в области потенциалов +0.14 ..+0.16 В, отвечающего окислению гипофосфита. Плотность тока этого максимума i_{\max}^a является мерой каталитических свойств поверхности [21]. Исследования показали, что скорость реакции окисления H_2PO_2^- на осадках, полученных из растворов с разными фоновыми анионами, возрастает в ряду:



На рис. 5а приведены квазистационарные поляризационные кривые, полученные на исследуемых покрытиях в 0.05 М H_2SO_4 . За меру их каталитической активности была принята плотность катодного тока при потенциале $E = -0.4 \text{ В}$ ($i_{E=-0.4\text{В}}^k$). Было установлено, что максимальную скорость реакции выделения водорода обеспечивают покрытия, сформированные в хлоридном электролите, а сам ряд по каталитической активности имеет вид:



По общим представлениям, каталитические свойства материала являются результатом совместного действия двух факторов: электронного и геометрического. Первый из них связан с изменением электронной конфигурации металла, в основном, за счет легирования другими элементами. Второй обусловлен, с одной стороны, истинной площадью

поверхности, а с другой — особенностями ее морфологии. Как следует из данных табл. 2, состав осадков, полученных из электролитов различного анионного состава, меняется незначительно, а потому главную роль в формировании каталитической активности Ni-покрытий должен играть геометрический фактор. Чтобы учесть развитие поверхности, регистрируемые анодные и катодные токи были нормированы на величины относительных факторов шероховатости f_r . Полученные таким образом поляризационные кривые окисления гипофосфит-иона и выделения водорода показаны на рис. 3б и 4б соответственно. Учет истинной площади поверхности покрытий позволил установить, что каталитическая активность покрытий, осажденных из хлоридного электролита, крайне низка, особенно в анодном процессе. Осадки, полученные из ацетатного раствора, напротив, обнаруживают хорошие каталитические свойства, обусловленные, вероятно, наличием большого числа границ зерен, являющихся дефектами, обладающими повышенной активностью в реакциях, связанных с отщеплением протона [21].

5. Буферные свойства глицинсодержащих электролитов никелирования

В ходе исследования заметили, что природа фоновых анионов в значительной мере влияет на срок службы электролитов и на характеристики

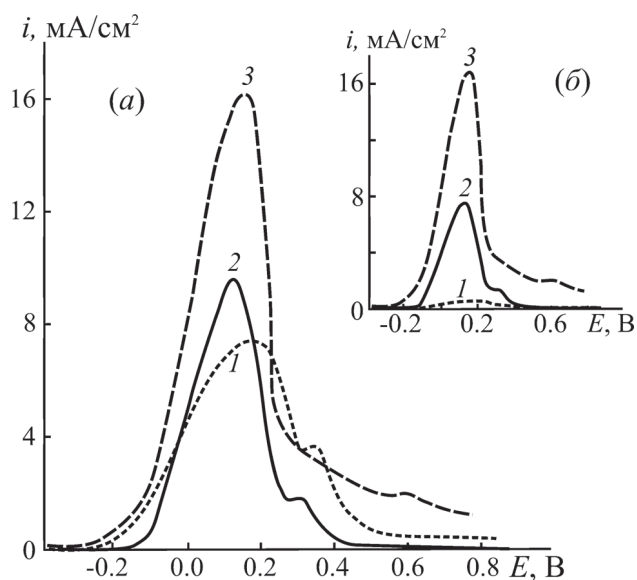


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые ($v = 0.05 \text{ В/с}$) окисления гипофосфит-иона на Ni-покрытиях, осажденных из растворов различного анионного состава, без учета (а) и с учетом (б) фактора шероховатости (номера кривых отвечают номерам электролитов в табл. 1).

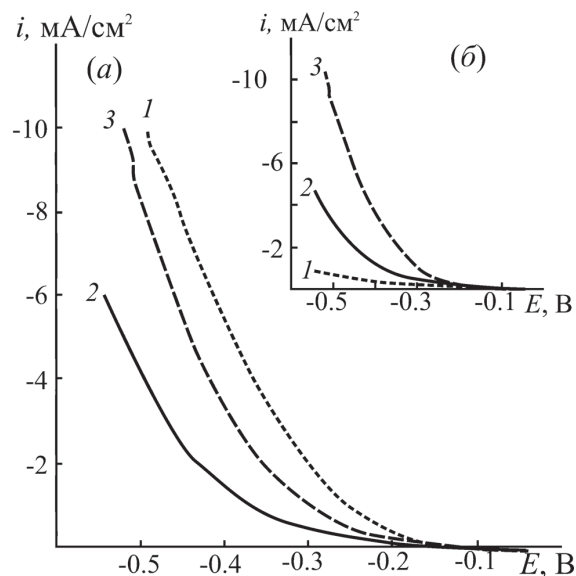


Рис. 5. Квазистационарные поляризационные кривые ($v = 0.001 \text{ В/с}$) выделения водорода на Ni-покрытиях, осажденных из растворов различного анионного состава, без учета (а) и с учетом (б) фактора шероховатости (номера кривых отвечают номерам электролитов в табл. 1).

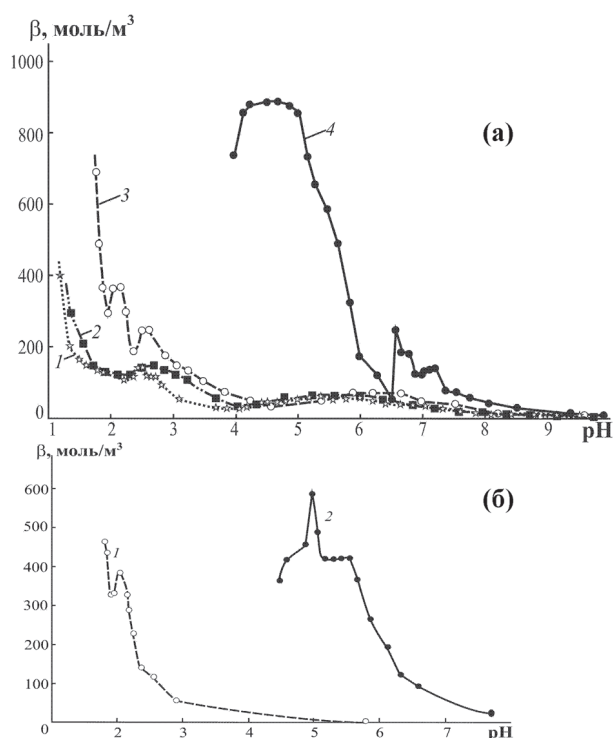


Рис. 6. Зависимости буферной емкости электролитов никелирования состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M HGly} + x \text{ M NaL}$ (а): 1 — электролит без фона; 2 — хлоридный; 3 — сульфатный; 4 — ацетатный и электролитов без глицина (б) состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.60 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (1); $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 1.80 \text{ M NaAc}$ (2) от их кислотности.

процесса электроосаждения никеля (ВТ_κ) посредством изменения их буферных свойств. Поэтому была поставлена задача детального исследования буферных свойств глицинсодержащих электролитов никелирования с различными фонами и выявления закономерности влияния анионов фона на

Таблица 5. Влияние природы фонового аниона на положение и величину второго максимума буферной емкости электролитов состава $0.08 \text{ моль/л NiCl}_2 + x \text{ моль/л HGly} + 1/n(2-x) \text{ моль/л NaL}$

Электролит:	Без фона	Хлоридный	Сульфатный	Ацетатный
pH^{max}	5.64	5.58	6.20	6.70
$\beta_{\text{max}}, \text{ моль/м}^3$	67.9	65.4	70.3	244.6

область pH , в которой электролиты обладают хорошим буферным действием.

Зависимости буферной емкости растворов, содержащих соль никеля, глицин и одну из фоновых солей, от pH показаны на рис. 6а. Положение первого максимума β (в кислой среде) практически не зависит от природы фонового аниона. Второй широкий максимум β в нейтральной области смещается в сторону больших pH при переходе от растворов без фона к ацетатным электролитам; значение β_{max} при этом увеличивается (табл. 5). Помимо указанных, на кривых $\beta - \text{pH}$ для сульфатного и ацетатного электролитов имеются и дополнительные максимумы при $\text{pH} \approx 2$ и $\text{pH} \approx 5$ соответственно. Буферная емкость всех изученных систем в щелочных средах ($\text{pH} > 9$) невелика и не зависит от анионного состава раствора.

Известно, что раствор глицина — это классическая буферная система. Он может существовать в виде катиона (H_2Gly^+), цвиттер-иона (HGly^\pm) или аниона (Gly^-) [22]. В водных растворах глицин участвует в двух ионных равновесиях, соответствующих константам диссоциации $\text{p}K_1=9.78$ и $\text{p}K_2=2.36$ (табл. 6). По общепринятым представ-

Таблица 6. Константы ионных равновесий ($I=0$) с участием анионов глицина и фона в электролитах никелирования [26]

Равновесие	$\lg K$	Равновесие	$\lg k$
$\text{H}^+ + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{HGly}^\pm$	9.78	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}]^+$	6.16
$\text{H}^+ + \text{HGly}^\pm \leftrightarrow \text{H}_2\text{Gly}^+$	2.36	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}_2]^0$	11.11
$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{HCl}$	-7.00	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}_3]^-$	14.43
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	-3.00	$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{NiCl}]^+$	-0.69
$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	1.92	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{NiCl}_2]^0$	-1.89
$\text{H}^+ + \text{Ac}^- \leftrightarrow \text{HAc}$	4.76	$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{NiSO}_4]^0$	2.32
		$\text{Ni}^{2+} + \text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{NiAc}]^+$	1.43
		$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{NiAc}_2]^0$	2.12

лениям глицин должен проявлять буферные свойства в кислых (рН 2..3) и щелочных (рН 9..10) средах.

Буферное действие растворов никелирования может быть реализовано как за счет равновесий самого глицина, так и за счет равновесий с участием ионов никеля и анионов фона. По мнению авторов [23], основной причиной высокой буферной емкости растворов никелирования в области рН около 6 является именно образование моно- и биглицинатных комплексов никеля. Однако это предположение вызывает некоторые сомнения, т.к. значения констант устойчивости этих комплексов не совпадают с интервалом рН, в котором наблюдается максимум, хотя $\lg K_{[\text{NiGly}^+]}$ близок к нему (табл. 6). Более вероятной причиной, на наш взгляд, являются, все же, равновесия с участием глицина. Комплексообразование в системе влияет на них опосредованно, приводя к изменению равновесных концентраций различных форм аминокислоты.

Сопоставление распределительной диаграммы для глицина (рис. 7а) с полученными экспериментально зависимостями $\beta = f(\text{pH})$ (рис. 6а) показывает, что максимальная буферная емкость системы наблюдается при тех значениях кислотности, когда $X_{\text{HGly}^\pm} = X_{\text{H}_2\text{Gly}^+}$ и $X_{\text{HGly}^\pm} = X_{\text{Gly}^-}$. Независимо от природы фоновых анионов, значение рН, при котором имеет место равенство концентраций H_2Gly^+ и HGly^\pm , находится в пределах 2.3..2.5. Так, максимум β при рН 6..7 отвечает равенству концентраций HGly^\pm и Gly^- . При этом изменение pH_2^{max} при переходе от бесфоновых электролитов к растворам с фоном обусловлено, с одной стороны, изменением констант равновесий при росте ионной силы, а с другой — увеличением концентрации свободного глицина за счет уменьшения доли глицинатных комплексов никеля.

При значении рН раствора, соответствующем второму максимуму буферной емкости, $[\text{Gly}^-] = [\text{HGly}^\pm] \approx C_{\text{HGly}} / 2 = \text{const}$ и

$$\begin{aligned} \text{pH}_2^{\text{max}} &= -\text{p}K_1 - \lg \left(\frac{[\text{HGly}^\pm]}{[\text{Gly}^-]'} \right) \approx \\ &\approx -\text{p}K_1 - \lg \left(\frac{C_{\text{HGly}} / 2}{C_{\text{HGly}} / 2 - [\text{Gly}^-]''} \right), \end{aligned}$$

где $[\text{Gly}^-]'$ и $[\text{Gly}^-]''$ — концентрации свободных и «закомплексанных» анионов глицина соответственно. Поэтому чем более прочными являются комплексы $[\text{NiL}_m]^{2-m}$, и чем выше концентрация

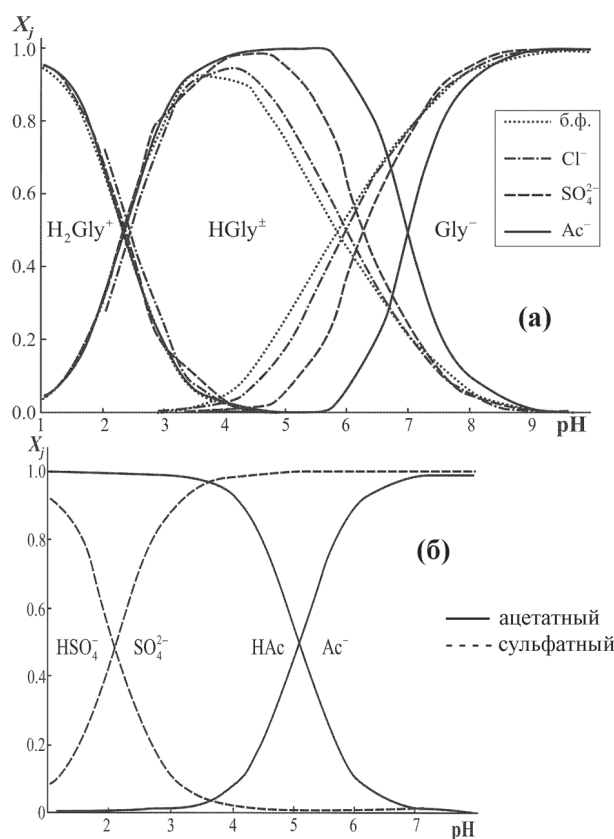


Рис. 7. Зависимости концентраций различных форм глицина в электролитах никелирования состава 0.08 моль/л NiCl_2 + 0.20 моль/л HGly + x моль/л NaL (а) и в ацетатных; сульфатных электролитах никелирования, не содержащих глицина (б) от рН

фоновых электролита, тем ниже $[\text{Gly}^-]''$, и тем сильнее смещается второй максимум буферной емкости вправо по оси рН.

Таким образом, анионы фона влияют на положение второго максимума β , связанного с реализацией равновесия между цвиттер-ионом и анионом аминокислоты, через конкурентное комплексообразование. Сопоставляя полученные данные с распределительными диаграммами глицина, также можно отметить, что смещение этого максимума при переходе от хлоридных к ацетатным электролитам хорошо коррелирует с увеличением рН, при котором наблюдается вышеупомянутое равенство: от рН 6.0 в хлоридных растворах до 6.9 в ацетатных. Вместе с тем, следует сказать, что величина β_{max} определяется также и природой аниона фона. Буферная емкость хлоридных и сульфатных растворов оказывается относительно небольшой, т.к. ионы Cl^- и SO_4^{2-} в нейтральной среде не являются компонентами буферных систем. Напротив, ацетат-

ионы сами по себе проявляют хорошие буферные свойства, что и приводит к существенному увеличению β_{\max} в их присутствии.

Вместе с тем, анионы фона и сами могут выступать в роли компонентов буферных систем. На это указывает появление дополнительных максимумов на кривых β — pH для сульфатных и ацетатных растворов (рис. 6а). Для выяснения природы этих максимумов были определены зависимости $\beta = f(\text{pH})$ для сульфатного и ацетатного растворов тех же концентраций, но не содержащих глицина (рис. 6б). Было найдено, что сульфатный электролит имеет максимальную буферную емкость при $\text{pH} \approx 2$, ацетатный — при $\text{pH} \approx 5$, т.е. в областях pH, отвечающих дополнительным максимумам на соответствующих кривых, изображенных на рис. 6а. Сопоставление данных этих рисунков с рассчитанными полями преобладания для анионов фона разной природы (рис. 7б) показывает, что наблюдаемые максимумы β отвечают равенствам долей $X_{\text{HSO}_4^-} = X_{\text{SO}_4^{2-}}$ ($\text{pH} \approx 2$) и $X_{\text{HAc}} = X_{\text{Ac}^-}$ ($\text{pH} \approx 5$) соответственно.

Буферная емкость всех изученных систем в щелочных средах ($\text{pH} > 9$) невелика и не зависит от анионного состава раствора. Это можно объяснить тем, что в области $\text{pH} > 9$ во всех системах и глицин, и анионы фона находятся полностью в депротонированных формах (рис. 7а, 7б). Поэтому при добавлении в растворы щелочи или кислоты pH резко изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, природа аниона фона играет важную роль в процессе электроосаждения, изменяя характеристики электролита (электропроводность, буферную емкость и т.п.) в результате изменения его качественного и количественного состава за счет комплексообразования. При подборе буферных добавок в электролиты никелирования нужно учитывать, во-первых, величины $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_b$) каждой из буферных добавок: при $\text{pH} = \text{p}K_a$ имеет место равенство долей протонированной и депротонированной форм, и ее буферное действие максимально; а во-вторых — соотношение концентраций комплексообразователя и лигандов: максимум буферной емкости проявляется только в том случае, если лиганд содержится в избытке.

Влияет природа фонового аниона и на свойства осадка. Хотя хлоридные растворы и обеспечивают высокий выход покрытия при малых плотностях тока, они не стабильны, а сформированные в них осадки проявляют низкую каталитическую актив-

ность в реакциях анодного окисления гипофосфит-иона и катодного выделения водорода. Ацетатные электролиты обладают хорошими буферными свойствами, что обуславливает возможность их длительного использования даже при высоких катодных токах, и позволяют получать покрытия, обладающие значительной электрокаталитической активностью в реакциях, связанных с отщеплением протона.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tripathy B.C., Singh P., Muir D.M. // Journal of Applied Electrochemistry. 2001. Vol. 31. P. 301.
2. Argyrion A., Spyrellis N. // Trans. IMF. 1993. Vol. 71. P. 83.
3. Karayannis H.S., Patermarakis G. // Electrochimica Acta. 1995. Vol. 40. № 9. P. 1079.
4. Banerjee B.C., Goswami A. // Journal of the Electrochemical Society. 1959. Vol. 106. № 1. P. 20.
5. Gomez E., Muller C., Proud W.G. // Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 22. P. 872.
6. Vallés E., Pollina R., Gómez E. // Journal of Applied Electrochemistry. 1993. Vol. 23. P. 508.
7. Banovic. S.W., Barmak K., Marder A.R. // Journal of Material Science. 1998. Vol. 33. P. 639.
8. Srivastava H.K. // Metal Finishing. 1995. Vol. 93. № 5. P. 20.
9. Weil R., Cook H.C. // Journal of the Electrochemical Society. 1962. Vol. 109. № 4. P. 295.
10. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст. В. // Уч. зап. Тартуск. ун-та, труды по химии. 1972. Т. 302. С. 3.
11. Трасамти С., Петрий О.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 557.
12. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
13. Хейфец В.Л., Грань Т.В. Электролиз никеля. М.: Металлургия, 1975. 334 с.
14. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Шу и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 9. С. 1190.
15. Бек Р.Ю., Шураева Л.И., Скворцова Л.И. и др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 4. С. 533.
16. Khalil R.M. // Journal of Applied Electrochemistry. 1988. Vol. 18. P. 292.
17. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.
18. Тарозайте Р., Буткявичюс Ю. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 1. С. 87.
19. Abrantes L.M., Oliweira M.C. // Electrochimica Acta. 1996. Vol. 43. № 10. P. 1703.
20. Lu G., Evans P., Zangari G. // Journal of the Electrochemical Society. 2003. Vol. 150. № 5. P. A551.
21. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновичков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука, 1992. 255 с.

22. Kiss T., Sónvágo I., Gergely A. // Pure & Applied Chemistry. 1991. Vol. 63. № 4. P. 597—638.

23. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пишлуски Я.Б. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.

24. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.

Vu Thi Зуен — студентка кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: Ноахоantim810@yahoo.com

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Котлярова Екатерина Александровна — студентка кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Vu Thi Duyen — student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; e-mail: Ноахоantim810@yahoo.com

Dolgikh Olga V. — candidat of chemical science, assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — candidat of chemical science, associate professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Kotlyarova Ekaterina A. — student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; tel.: (4732) 208538