

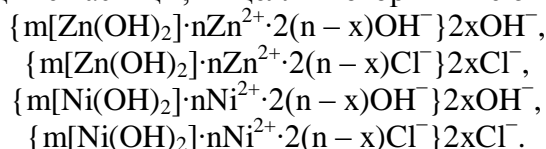
## Математическая модель равновесного ионного и коллоидного состава аммонийного электролита для электроосаждения сплава цинк-никель

Е.В. Наливайко, И.Г. Бобрикова, В.Н. Селиванов

Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск

Электролиты-коллоиды, содержащие коллоидные частицы (наночастицы) электроосаждаемых металлов и используемые для нанесения гальванических покрытий, перспективны для повышения технико-экономических показателей электроосаждения металлов и снижения экологической опасности производства [1, 2].

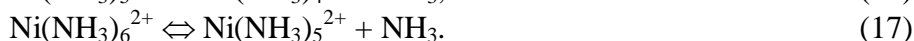
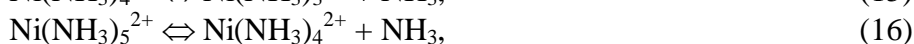
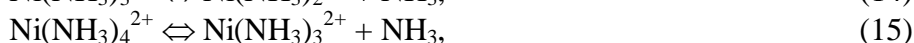
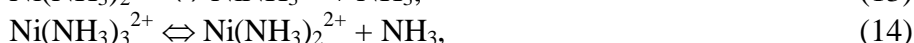
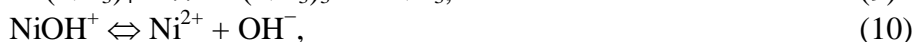
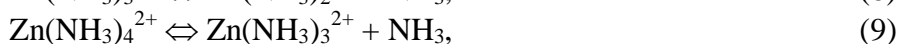
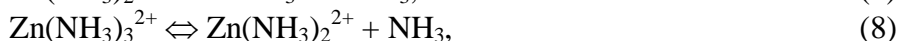
Для исследования механизма процесса электроосаждения сплава цинк-никель необходимо знать качественный и количественный состав электролита. Согласно литературным данным [3], в аммонийном растворе присутствуют следующие простые и комплексные ионы цинка  $Zn^{2+}$ ,  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $ZnNH_3^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  и никеля  $Ni^{2+}$ ,  $NiOH^+$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $NiNH_3^{2+}$ ,  $Ni(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Ni(NH_3)_3^{2+}$ ,  $Ni(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Ni(NH_3)_5^{2+}$ ,  $Ni(NH_3)_6^{2+}$ ; а также ионы аммония  $NH_4^+$ , водорода  $H^+$  и гидроксида  $OH^-$ . На основе гидроксидов цинка и никеля в электролите могут образовываться коллоидные частицы, мицеллы которых имеют вид [4, 5]:



Причем их содержание в растворе оказывает существенное влияние на предельную скорость процесса [1]. Для оценки концентрации коллоидных соединений гидроксидов цинка и никеля нами произведен расчет ионного и коллоидного составов аммонийного электролита.

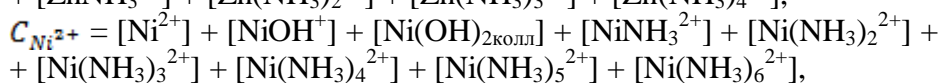
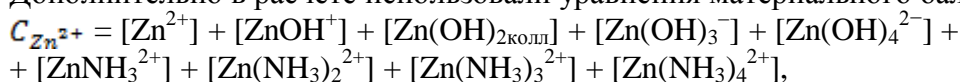
Расчет производили по следующей схеме.

Учитывая, что в аммонийном электролите в равновесии участвуют все перечисленные выше ионы и комплексы, рассматривали следующие химические равновесия:



Концентрации комплексных ионов цинка, никеля и аммиака, образующихся по реакциям (1) – (17), могут быть рассчитаны через известные значения констант нестойкости [6, 7].

Дополнительно в расчете использовали уравнения материального баланса:



где  $C_{Zn^{2+}}$ ,  $C_{Ni^{2+}}$  — концентрации ионов цинка и никеля соответственно.

Концентрацию гидроксид-ионов рассчитывали, используя ионное произведение воды  $K_w$ :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

где  $[H^+]$  — концентрация ионов водорода,  $[H^+] = 10^{-pH}$ .

Система уравнений для расчета равновесных концентраций простых и комплексных ионов и коллоидных частиц гидроксидов металлов в электролите для электроосаждения сплава цинк-никель имеет следующий вид:

$$\begin{cases} C_{M_1}^{об} = \sum_{i=0}^N C_{M_1L_i^{z+iy}} \\ C_{M_2}^{об} = \sum_{i=0}^N C_{M_2L_i^{z+iy}} \\ C_{M_1L_i^{z+iy}} = \frac{C_{M_1}^{z+} C_{L_i}^{y-}}{K_i} \\ C_{M_2L_i^{z+iy}} = \frac{C_{M_2}^{z+} C_{L_i}^{y-}}{K_i} \end{cases}$$

где  $C_M^{об}$  и  $C_L^{об}$  — общие концентрации ионов металлов и лигандов соответственно;

$C_{ML_i^{z+iy}}$  и  $K_i$  — концентрации и константы нестойкости соответствующих комплексных ионов металлов.

Расчет производили в программе Mathcad 14.

Ионный и коллоидный состав аммонийного электролита зависит от исходных концентраций основных компонентов и величины pH электролита. В связи с этим были рассчитаны равновесные концентрации простых и комплексных ионов цинка и никеля и коллоидных частиц на основе их гидроксидов в электролите, используемом в промышленности, и в разбавленном в 2 раза по концентрациям ионов цинка и никеля электролите. Величина pH электролитов 5,0–6,0. Состав используемого в промышленных условиях электролита, моль/л: цинк (в пересчете на металл) 0,19, никель (в пересчете на металл) 0,38, хлорид аммония 4,29, борная кислота 0,32 [8]. Результаты расчета приведены в таблицах 1 и 2.

Как видно из таблиц 1 и 2, в слабокислом аммонийном электролите в основном содержатся простые гидратированные ионы цинка и никеля и их аммиакатные комплексные соединения с низким координационным числом  $ZnNH_3^{2+}$  и  $NiNH_3^{2+}$ . С увеличением pH электролита от 5,0 до 6,0 концентрация комплексных соединений цинка и никеля с более высоким координационным числом возрастает. Равновесные концентрации коллоидных частиц на основе цинка и никеля также увеличиваются с повышением pH.

Расчет показал, что при разбавлении электролита по ионам цинка и никеля в два раза порядок величин концентраций коллоидных частиц на основе их гидроксидов не изменяется. В процессе электролиза концентрация коллоидных соединений металлов увеличивается, так как, согласно нашим исследованиям, величина pH прикатодного слоя уже при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  в низкоконцентрированном электролите составляет 6,8, а при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  — 7,8.

Предотвратить коагуляцию коллоидных частиц и обеспечить им необходимый заряд и участие в процессе электроосаждения позволяют специально подобранные или синтезированные поверхностно-активные добавки [4].

Таблица 1 — Расчетные значения равновесных концентраций простых ионов, комплексов и коллоидных частиц цинка и никеля в зависимости от pH электролита в электролите, используемом в промышленности

Ионы	$C_{Zn^{2+}} = 0,19$ моль/л; $C_{Ni^{2+}} = 0,38$ моль/л		
	pH 5,0	pH 5,5	pH 6,0
$Zn^{2+}$	0,183	0,167	0,117
$ZnOH^+$	$9,147 \cdot 10^{-5}$	$2,645 \cdot 10^{-4}$	$5,865 \cdot 10^{-4}$
$Zn(OH)_{2\text{колл}}$	$3,659 \cdot 10^{-8}$	$3,343 \cdot 10^{-7}$	$2,346 \cdot 10^{-6}$
$Zn(OH)_3^-$	$4,254 \cdot 10^{-14}$	$1,228 \cdot 10^{-12}$	$2,728 \cdot 10^{-11}$
$Zn(OH)_4^{2-}$	0	0	0
$ZnNH_3^{2+}$	$6,670 \cdot 10^{-3}$	0,019	0,043
$Zn(NH_3)_2^{2+}$	$2,860 \cdot 10^{-4}$	$2,614 \cdot 10^{-3}$	0,018
$Zn(NH_3)_3^{2+}$	$1,407 \cdot 10^{-5}$	$4,063 \cdot 10^{-4}$	$9,022 \cdot 10^{-3}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$3,083 \cdot 10^{-7}$	$2,813 \cdot 10^{-6}$	$1,977 \cdot 10^{-3}$
$Ni^{2+}$	0,340	0,273	0,150
$Ni(OH)^+$	$3,908 \cdot 10^{-5}$	$9,892 \cdot 10^{-5}$	$1,726 \cdot 10^{-4}$
$Ni(OH)_{2\text{колл}}$	$2,127 \cdot 10^{-5}$	$1,702 \cdot 10^{-4}$	$9,397 \cdot 10^{-4}$
$NiNH_3^{2+}$	0,038	0,097	0,169
$Ni(NH_3)_2^{2+}$	$1,217 \cdot 10^{-3}$	$9,737 \cdot 10^{-3}$	0,054
$Ni(NH_3)_3^{2+}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$3,027 \cdot 10^{-4}$	$5,289 \cdot 10^{-3}$
$Ni(NH_3)_4^{2+}$	$3,391 \cdot 10^{-8}$	$3,709 \cdot 10^{-6}$	$1,498 \cdot 10^{-4}$
$Ni(NH_3)_5^{2+}$	$3,493 \cdot 10^{-11}$	$8,816 \cdot 10^{-9}$	$1,543 \cdot 10^{-6}$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$6,844 \cdot 10^{-15}$	$5,459 \cdot 10^{-12}$	$3,023 \cdot 10^{-9}$
$NH_3$	$2,410 \cdot 10^{-4}$	$7,616 \cdot 10^{-4}$	$2,410 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2 — Расчетные значения равновесных концентраций простых ионов, комплексов и коллоидных частиц цинка и никеля в зависимости от pH электролита в разбавленном в два раза по концентрациям ионов цинка и никеля электролите

Ионы	$C_{Zn^{2+}} = 0,09$ моль/л; $C_{Ni^{2+}} = 0,19$ моль/л		
	pH 5,0	pH 5,5	pH 6,0
$Zn^{2+}$	0,087	0,079	0,056
$ZnOH^+$	$4,333 \cdot 10^{-5}$	$1,254 \cdot 10^{-4}$	$2,778 \cdot 10^{-4}$
$Zn(OH)_{2\text{колл}}$	$1,733 \cdot 10^{-8}$	$1,586 \cdot 10^{-7}$	$1,111 \cdot 10^{-6}$
$Zn(OH)_3^-$	$2,015 \cdot 10^{-14}$	$5,831 \cdot 10^{-13}$	$1,292 \cdot 10^{-11}$
$Zn(OH)_4^{2-}$	0	0	0
$ZnNH_3^{2+}$	$3,160 \cdot 10^{-3}$	$9,142 \cdot 10^{-3}$	0,020
$Zn(NH_3)_2^{2+}$	$1,355 \cdot 10^{-4}$	$1,240 \cdot 10^{-3}$	$8,688 \cdot 10^{-3}$
$Zn(NH_3)_3^{2+}$	$6,655 \cdot 10^{-6}$	$1,928 \cdot 10^{-4}$	$4,273 \cdot 10^{-3}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$1,460 \cdot 10^{-7}$	$1,336 \cdot 10^{-5}$	$9,363 \cdot 10^{-4}$
$Ni^{2+}$	0,170	0,136	0,075
$Ni(OH)^+$	$1,954 \cdot 10^{-5}$	$4,948 \cdot 10^{-5}$	$8,631 \cdot 10^{-5}$
$Ni(OH)_{2\text{колл}}$	$1,064 \cdot 10^{-5}$	$8,519 \cdot 10^{-5}$	$4,698 \cdot 10^{-4}$
$NiNH_3^{2+}$	0,019	0,049	0,085
$Ni(NH_3)_2^{2+}$	$6,086 \cdot 10^{-4}$	$4,874 \cdot 10^{-3}$	0,027
$Ni(NH_3)_3^{2+}$	$5,987 \cdot 10^{-6}$	$1,516 \cdot 10^{-4}$	$2,645 \cdot 10^{-3}$
$Ni(NH_3)_4^{2+}$	$1,696 \cdot 10^{-8}$	$1,358 \cdot 10^{-6}$	$7,490 \cdot 10^{-5}$
$Ni(NH_3)_5^{2+}$	$1,746 \cdot 10^{-11}$	$4,423 \cdot 10^{-9}$	$7,714 \cdot 10^{-7}$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$3,422 \cdot 10^{-15}$	$2,741 \cdot 10^{-9}$	$1,512 \cdot 10^{-9}$
$NH_3$	$2,410 \cdot 10^{-4}$	$7,621 \cdot 10^{-4}$	$2,410 \cdot 10^{-3}$

Правильность сделанных нами предположений о влиянии концентрации коллоидных частиц в низкоконцентрированном электролите иллюстрируют потенциодинамические зависимости, приведенные на рис. 1. С увеличением рН электролитов, а следовательно, и концентраций коллоидных частиц в них, предельные плотности тока электроосаждения увеличиваются. Аналогичные зависимости наблюдаются в электролите промышленного состава.

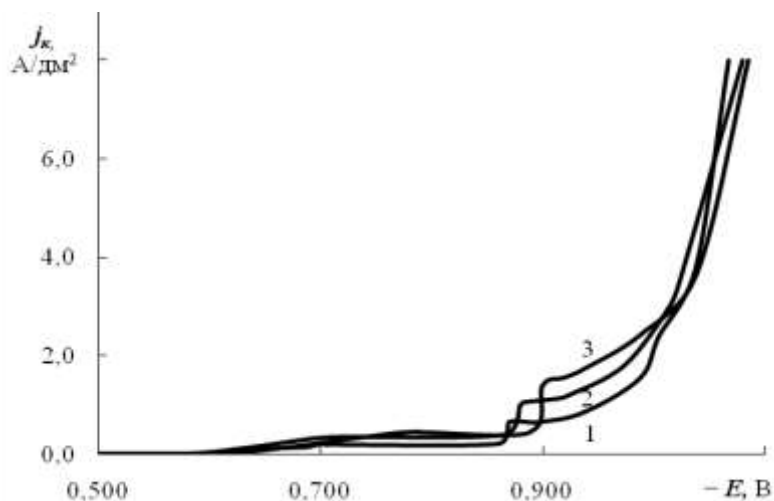


Рис. 1 — Потенциодинамические зависимости выделения сплава цинк-никель в разбавленном в два раза по концентрациям ионов цинка и никеля электролите при разных значениях рН: 1 – 5,0; 2 – 5,5; 3 – 6,0. Стационарный потенциал –0,31 В.

Таким образом, производительность электролита можно повысить, не увеличивая концентраций основных компонентов, что очень важно в целях ресурсо- и энергосбережения.

Разработанная математическая модель позволяет рассчитать равновесный ионный и коллоидный состав аммонийных электролитов для электроосаждения сплава цинк-никель, а также оценить влияние на него величины рН и общих концентраций основных компонентов.

#### Литература:

1. Селиванов В. Н. Электроосаждение металлов из малоцентрированных электролитов-коллоидов / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. 85 с.
2. Фиговский О. Нанотехнологии — эффективность и безопасность (зарубежный опыт, обзор новых нанотехнологий). / Электронный научно-инновационный журнал «Инженерный вестник Дона», 2011, № 3.
3. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
4. Бобрикова И. Г. Разработка высокопроизводительных электролитов-коллоидов цинкования: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1988. – С. 132 – 133.
5. Балакай В.И. Высокопроизводительное никелирование / Ростов-на-Дону.: СКНЦ ВШ, 2002. – 112 с.
6. Горонковский И.Т. Краткий справочник по химии. – 4-е изд. исправл. и доп. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 342.
7. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
8. Гальванотехника: Справ. изд. /Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галль и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.