КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Н.М. Свирид, Д.Ю. Гульпа, И.И Кузьмар

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

Цель

Изучение кинетических закономерностей процесса электроосаждения металлов из многокомпонентного сульфатного электролита в условиях нестационарного (импульсного и реверсивного) электролиза при варьировании длительности импульсов и пауз.

Материалы и методы

В продолжение ранее начатых исследований [1], изучение кинетики электродных процессов проведено в многокомпонентном водном электролите следующего состава (г/л): сульфат никеля(II) гептагидрат ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) — 200; хлорид натрия (NaCl) — 2,5; борная кислота (H_3BO_3) — 25; фторид калия (KF) — 2,5; сульфат натрия (Na_2SO_4) — 50; пероксодисульфат калия ($K_2S_2O_8$) — 3. Наличие в растворе борной кислоты обеспечивает буферные свойства, а фторид- и сульфат-ионы способствовали повышению электропроводности. Пероксодисульфат калия выступал в роли деполяризатора и модификатора процесса кристаллизации. Электрохимические измерения выполнены на импульсном потенциостате-гальваностате «Elins P-45X» в гальваностатическом импульсном режиме при варьировании отношения длительности импульса к длительности паузы ($\tau_и$:$\tau_п$): 1) изменяли длительность катодного импульса при постоянной паузе (10:70, 30:70, 70:70 мс); 2) изменяли частоту следования импульсов при сохранении их соотношения (100, 10, 1 Гц). Результаты пересчитаны с учетом хлорсеребряного электрода. Проведен анализ хронопотенциограмм в координатах «время (t) — перенапряжения (η)» и поляризационных кривых в координатах «средняя плотность тока ($i_{ср}$) — потенциал (E)» [2].

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных хронопотенциограмм (рис. 1) показал, что при включении тока происходит резкий скачок перенапряжения, связанный с зарядом емкости двойного электрического слоя и переходными процессами, после чего система выходит на стационарный режим. С ростом средней плотности тока от 0,2 до 6 А/дм^2 величина стационарного перенапряжения закономерно увеличивается, что свидетельствует об усилении диффузионных ограничений в приэлектродном слое.

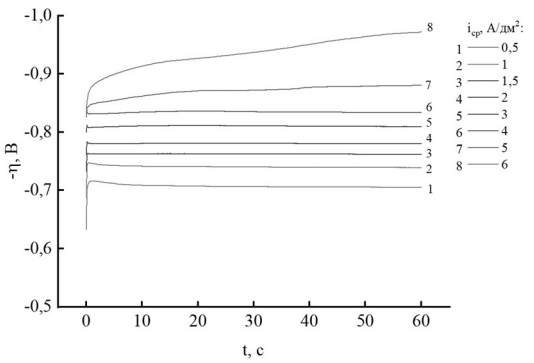


Рис. 1. **Хронопотенциограммы катодного процесса**

Как видно из рис. 2, наибольшая катодная поляризация наблюдается при минимальной длительности импульса (режим 10:70 мс). При $i_{ср}$= 2 А/дм^2 потенциал катода равен –0,83 В. Это объясняется тем, что при поддержании одинаковой средней плотности тока, уменьшение времени импульса ($\tau_п$) требует значительного увеличения амплитудной плотности тока в моменты его протекания. Высокая амплитудная плотность тока приводит к быстрому обеднению приэлектродного слоя ионами никеля и сдвигу потенциала в более электроотрицательную область. Увеличение $\tau_и$ до 70 мс снижает амплитудное значение тока, что облегчает процесс разряда ионов и сдвигает кривую в положительную сторону (потенциал около –0,65 В при 2 А/дм^2).

Исследование влияния частоты следования импульсов при сохранении их соотношения (режимы 100, 10, 1 Гц) выявило иную кинетическую картину рис. 2.

Рост частоты тока (от1 до 100 Гц) повышает от –0,65 В до –0,85 В перенапряжение осаждения: паузы 7 мс недостаточно для релаксации диффузионного слоя и восполнения ионов Ni^{2+}, тогда как пауза 700 мс (режим 300:700 мс) восстанавливает их концентрацию. Отрицательное смещение потенциала в режимах 10:70 и 3:7 интенсифицирует зародышеобразование, способствуя получению плотных мелкокристаллических осадков.



а б

Рис. 2. **Влияние параметров импульсного режима на катодную поляризацию: а — частоты следования импульсов при постоянном соотношении импульс/пауза (1 – постоянный ток, 2 - 100, 3 - 10, 4 - 1 Гц); б — длительности катодного импульса при постоянной паузе 70 мс (5 – постоянный ток, 6 - 10, 7 - 30, 8 - 70 мс)**

Заключение

Показано, что применение импульсных режимов электролиза позволяет эффективно управлять кинетикой электрокристаллизации из многокомпонентного сульфатного электролита. Установлено, что при постоянной паузе сокращение длительности катодного импульса приводит к росту поляризации за счет увеличения амплитудной плотности тока. При сохранении скважности высокочастотные режимы вызывают большее перенапряжение по сравнению с низкочастотными из-за неполной релаксации диффузионного слоя во время коротких пауз. Варьирование данных параметров открывает широкие возможности для направленного изменения структуры электролитических осадков.

1. Свирид, Н. М. Поведение никелевой и алюминиевой подложек в сульфатном электролите никелирования / Н. М. Свирид, Д. Ю. Гульпа, И. И. Кузьмар // Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 27–30 апреля 2026 г. – Минск : БГТУ, 2026. – С. [100-103]. – ISBN 978-985-897-361-2.
2. Хмыль, А. А. Гальванические покрытия в изделиях электроники / А. А. Хмыль, В. Л. Ланин, В. А. Емельянов. — Минск : Интегралполиграф, 2017. — 480 с. — ISBN 978-985-6845-55-3.