

# Wpływ dodatku prekursorów siarczanowych cieczy jonowych na właściwości elektrochemiczne wydzielanych powłok niklu

Marek BARANIAK, Jarosław WOJCIECHOWSKI – Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Poznań; Juliusz PERNAK – Instytut Technologii Chemicznej i Inżynierii Procesowej, Politechnika Poznańska, Poznań; Grzegorz LOTA\* – Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 497–502

## Wstęp

Jednym z najczęściej wykorzystywanych procesów elektrolitycznego osadzania metalu na powierzchniach elementów stalowych i stopowych jest proces niklowania. Powłoki niklowe wykazują cechy ochronne i dekoracyjne. W wyniku reakcji przebiegającej na katodzie, dwuwartościowe jony niklu pochodzące z roztworu soli redukują się, tj. zostają wyładowane do postaci metalicznej [1, 2]. Mechanizm przebiegu tego zjawiska został opisany dwoma modelami:

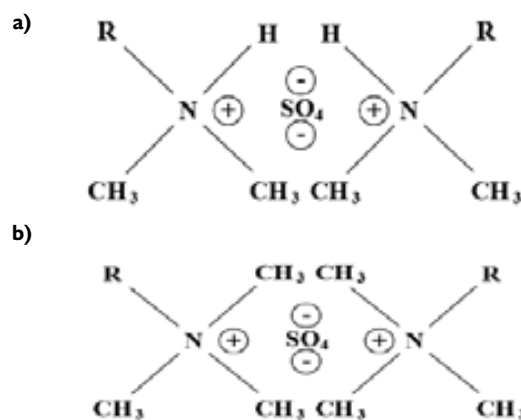
- jony niklu na zasadzie oddziaływania elektrostatycznego przyciągane są przez ujemnie naładowaną elektrodę i, po zajęciu określonego miejsca w jej strukturze krystalicznej, ulegają redukcji do postaci metalicznej
- najpierw w warstwie przyelektrodowej dochodzi do redukcji kationu niklu, a następnie do jego wbudowania w strukturę krystaliczną powstającej powłoki [2].

Proces elektroosadzania niklu prowadzony jest z kilku typów kąpeli. Najbardziej popularne są kąpiele typu Wattsa, w skład których wchodzi siarczan niklu, chlorek niklu, kwas borowy oraz dodatki organiczne, które mają wpływ na kinetykę elektrolitycznego procesu redukcji niklu oraz na właściwości mechaniczne i dekoracyjne otrzymywanych powłok. W literaturze funkcjonuje podział tych dodatków na I oraz II rodzaju. Obydwa ich typy dodawane są do kąpeli typu Wattsa w różnych stężeniach [1, 2]. Przykładem dodatku I rodzaju jest sacharyna, która w kąpeli do niklowania pełni funkcję nośnika oraz reduktora powstających naprężeń w strukturze krystalicznej powłoki [3–5]. Dodatki II rodzaju potocznie nazywane są wyblyszczaczami. Mechanizm ich wbudowywania się w nowo powstającą strukturę krystaliczną powłoki niklowej, w istotny sposób wpływa na wydajność prądową prowadzonego procesu elektrolitycznego oraz na wielkość powstających kryształów zredukowanego niklu [6–8]. Wśród dodatków II rodzaju wyróżnia się m.in. czwartorzędowe sole amoniowe, które zawierają w swojej strukturze atom azotu, posiadający skoncentrowany ładunek dodatni pary jonowej [9–11]. W tym przypadku dwuwartościowe kationy niklu, które istnieją w roztworze w postaci kompleksów boranowych  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{BO}_3)_{n-3}]^{2-}$  dodatkowo tworzą pary jonowe z kationem amoniowym. W takim przypadku sól amoniowa pełni rolę katalizatora oraz inhibitora dwóch konkurencyjnych reakcji, tj. redukcji niklu i wodoru [8].

W pracy przedstawiono wpływ dodatku prekursorów siarczanowych (VI) cieczy jonowych (dodatki II rodzaju) na właściwości ochronne powłok niklowych, osadzanych elektrolitycznie z kąpeli typu Wattsa. Właściwości korozyjne otrzymanych powłok niklowych zbadano przy użyciu technik elektrochemicznych.

## Metodologia

Powłoki osadzano na stali typu AISI 1018. Ze stali wykrojono krążki o średnicy 30 mm, które zostały poddane czyszczeniu mechanicznemu papierem ściernym o granulacji 2500, procesowi odfuszczenia chemicznego w roztworze zawierającym 15 g  $\text{dm}^{-3}$  NaOH oraz 30 g  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (298 K, 10 minut) oraz płukano wodą destylowaną. Następnie prowadzono proces trawienia chemicznego w roztworze HCl o stężeniu 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  (298 K, 5 minut), ponownie płukano wodą destylowaną i bez suszenia umieszczano w kąpeli do niklowania typu Wattsa o składzie: 250 g  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 g  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz 40 g  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Odczyn pH tej kąpeli wynosił 4,3–4,4. Dodatek prekursora cieczy jonowej wynosił 500 mg w 1  $\text{dm}^3$  kąpeli. Na Rysunku 1 przedstawiono ogólny wzór dwóch badanych szeregów prekursorów cieczy jonowych, a w Tabelcy 1 zaszeregowano długości podstawników oraz oznaczenia próbek.



Rys. 1. (a) Ogólny wzór prekursora cieczy jonowej typu I, (b) Ogólny wzór prekursora cieczy jonowej typu II

Tabelca I

Zastosowane prekursorzy cieczy jonowych do sporządzenia kąpeli wykorzystanych w procesie elektrolitycznego osadzania niklu

Nazwa dodatku prekursora cieczy jonowej skrót	Typ	Podstawnik alkilowy	Oznaczenie próbki
Siarczan (VI) di(heksyloдимetyloamoniowy) C6I	I	R = C <sub>6</sub>	P01
Siarczan (VI) di(heksadecyloдимetyloamoniowy) C16I	I	R = C <sub>16</sub>	P02
Siarczan (VI) di(heksylotrimetyloamoniowy) C6II	II	R = C <sub>6</sub>	P03
Siarczan (VI) di(heksadecylotrimetyloamoniowy) C16II	II	R = C <sub>16</sub>	P04
Bez dodatku			P05

\*Autor do korespondencji:

Dr hab. Inż. Grzegorz LOTA, e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl

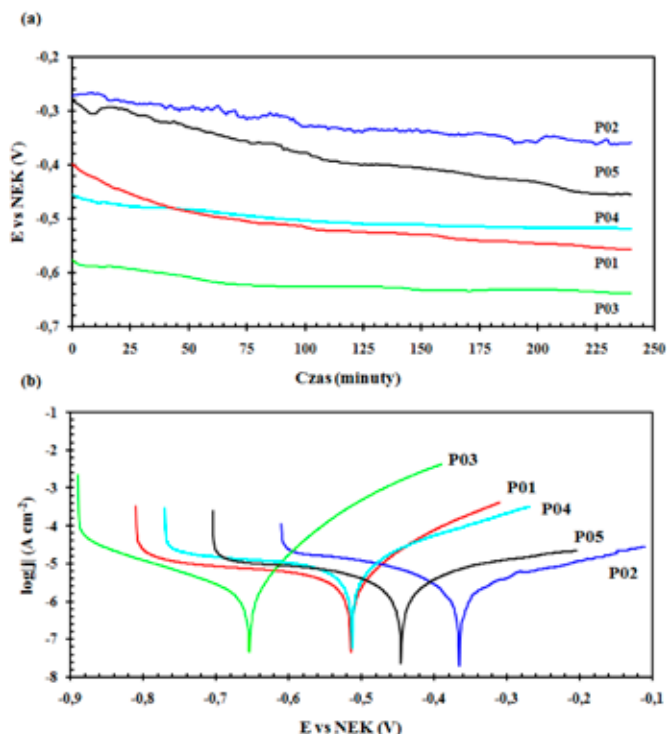
Wszystkie prekursory cieczy jonowych zostały zsyntetyzowane w Zakładzie Technologii Chemicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Proces katodowego osadzania prowadzono w czasie 7 minut. Gęstość prądu, wyznaczona na podstawie badań na komórce Hulla, wynosiła  $4,95 \text{ A dm}^{-2}$ . Jako anody użyto niklu o czystości 99%. Następnie próbki płukano w wodzie destylowanej i suszono.

Poniklowane próbki poddano badaniom elektrochemicznym w naczynku w układzie trójelektrodowym. Jako elektrodę pomocniczą użyto platynę, a jako elektrodę odniesienia nasyconą elektrodę kalomelową (NEK). Badania prowadzono w temperaturze otoczenia. Jako elektrolit zastosowano 3,5% roztwór NaCl, który jest często wykorzystywany w badaniach korozyjnych jako odzwierciedlający czynniki zewnętrzne. Przed rozpoczęciem badań elektroda pomocnicza została odtłuszczona w acetonie, a następnie przepłukana wodą destylowaną w myjce ultradźwiękowej. Badania elektrochemiczne przeprowadzono przy użyciu potencjostatu/galwanostatu VMP3 Biologic, France.

W pierwszym etapie badano zmiany potencjału równowagowego elektrody badanej w warunkach obwodu otwartego w czasie 240 minut. Następnie przeprowadzono badanie metodą polaryzacji liniowej w zakresie  $\pm 0,250 \text{ V}$  względem potencjału równowagowego z szybkością przesuwu potencjału równą  $0,0002 \text{ V s}^{-1}$ . Za pomocą programu EC-Lab Software® wyznaczono styczne do otrzymanych krzywych. Punkt przecięcia się tych stycznych wyznacza wartości potencjału i gęstości prądu korozji.

## Wyniki

Na Rysunku 2(a) przedstawiono przebieg zmian potencjału równowagowego w czasie w warunkach bezprądowych, a na Rysunku 2(b) – zmiany krzywych woltamperometrycznych w układzie półlogarytmicznym.



Rys. 2. (a) Badanie pomiaru potencjału równowagowego w zależności od czasu, (b) Badanie polaryzacji liniowej

Na Rysunku 2(a) można zauważyć dużą zmienność potencjałów równowagowych, w zależności od zastosowanej kąpieli. Wskazaniem jest, aby potencjał równowagowy był przesunięty w kierunku wartości bardziej dodatnich, co powoduje, że proces korozji, zachodzący na powierzchni elementu w warunkach równowa-

gi termodynamicznej, jest hamowany w większym stopniu [12]. Z Rysunku 2(a) wynika, że próbka P02 jest jedyną, która wykazuje właściwości inhibitujące proces korozji w porównaniu do próbki P05. W przypadku krzywych woltamperometrycznych, najbardziej dodatni potencjał korozyjny zaobserwowany został również dla próbki P02. W Tabelicy 2 przedstawiono wyznaczone wartości gęstości prądów ( $i_{kor}$ ) i potencjałów ( $E_{kor}$ ) korozji.

Tabela 2

### Wartości potencjałów korozji i wartości gęstości prądów korozji

Próbka	$E_{kor}$ vs NEK (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
P01	-0,515	4,428
P02	-0,366	2,324
P03	-0,655	1,626
P04	-0,513	7,830
P05	-0,446	5,067

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdza się, że najlepsze właściwości antykorozyjne, w porównaniu do próbki otrzymanej ze zwykłej kąpieli typu Wattsa bez żadnych dodatków organicznych (P05), wykazuje próbka P02, ponieważ posiada najbardziej dodatni potencjał korozyjny i najmniejszą wartość prądu korozji. Zaskakująca jest niska wartość prądu korozji próbki P03, która posiada najbardziej ujemną wartość potencjału korozyjnego. Prawdopodobnie jest to wynik niedoszacowania prądu korozji przez algorytm programu, ze względu na kształt krzywej woltamperometrycznej.

Jak już wspomniano we wstępie, mechanizm elektrolitycznego osadzania niklu w obecności dodatków I i II rodzaju, polega z jednej strony na tworzeniu układów skompleksowanych w roztworze, a z drugiej na selektywnej adsorpcji związków na powierzchni materiału podłoża. W analizowanym przypadku można zauważyć, że prekursory cieczy jonowych, mające w podstawniku dłuższe łańcuchy węglowe (C16I oraz C16II), wykazywały lepsze właściwości elektrochemiczne od analogicznych układów z krótszymi (C6I i C6II). Może to świadczyć o wzroście hydrofobowości powierzchni i/lub uzyskiwaniu mniej porowatej warstwy (poprzez np. tworzenie się kompleksowych par jonowych i tym samym bardziej jednorodnych powłok). Świadczy o tym przewaga odporności korozyjnej powłok otrzymanych z roztworów prekursorów protonowych cieczy jonowych w stosunku do ich aprotonowych homologów.

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych stwierdzono istotny wpływ zastosowanych prekursorów cieczy jonowych, jako dodatków do kąpieli typu Wattsa na właściwości korozyjne otrzymanych powłok. Wśród przebadanych prekursorów cieczy jonowych, polepszenie właściwości antykorozyjnych zaobserwowano dla kąpieli typu Wattsa, zawierającej dodatek siarczanu (VI) di(heksadecylodimetyloamoniowego). Istotną rolę odgrywa charakter podstawników oraz ich liczba. W obrębie badanych dodatków do kąpieli typu Wattsa stwierdzono, że prekursory siarczanowych (VI) protonowych cieczy jonowych wykazują lepsze właściwości antykorozyjne niż ich aprotonowe odpowiedniki zawierające grupy  $\text{CH}_3$ -. Ponadto poprawa odporności na procesy korozji wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego. Wynika to prawdopodobnie z tworzenia się kompleksowych par jonowych w roztworze soli i otrzymywania bardziej szczelnej powłoki niklu. Mimo to, w porównaniu do powłoki osadzonej z kąpieli typu Wattsa bez żadnych dodatków, tylko w jednym przypadku, z roztworu zawierającego siarczan (VI) di(heksadecylodimetyloamoniowy) uzyskano warstwę niklu o lepszych właściwościach antykorozyjnych.

Badania zostały wykonane w ramach projektu 03/31/DSPB/0313 finansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## Literatura

- Schlesinger M., Paunovic M.: *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons 2010.
- Rekś W.: *Galwanotechnika*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 1992.
- Nakamura Y., Kaneko N., Watanabe M., Nezu H.: *Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel*. *Journal of Applied Electrochemistry* 1994, 24, 227–232.
- Mockute D., Bernotiene G.: *The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte*. *Surface and Coatings Technology* 2000, 135, 42–47.
- Mockute D., Bernotiene G., Vilkaite R.: *Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte*. *Surface and Coatings Technology* 2002, 160, 152–157.
- Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Das S.C.: *Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientation*. *Journal of Applied Electrochemistry* 2001, 31, 579–583.
- Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Das S.C.: *Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions part II: Polarization behaviour*. *Journal of Applied Electrochemistry* 2001, 31, 969–972.
- Ciszewski A., Posluszny S., Milczarek G., Baraniak M.: *Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte*. *Surface and Coatings Technology* 2004, 183, 127–133.
- Franklin T.C., Darlington J., Fierro R.: *Ion pairing as a method of controlling the composition of electrodeposited alloys*. *Journal of the Electrochemistry Society* 1986, 133, 893–896.
- Franklin T.C., Narayanan T.S.N.S.: *The effect of blocking additives on the electrodeposition of cadmium*. *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 2759–2764.
- Franklin T.C., Williams T., Narayanan T.S.N.S., Guhl R., Hair G.: *A comparison of the effects of ion pairing and blocking additives on electrodeposition of zinc and cadmium*. *Journal of the Electrochemical Society* 1997, 144, 3064–3066.
- Baskiewicz J., Kamiński M.: *Korozja materiałów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 2006.

Dr inż. Marek BARANIAK – absolwent Politechniki Poznańskiej Wydziału Technologii Chemicznej. W 2006 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej. Obecnie jest adiunktem naukowym w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej. Za interesowania naukowe: technologia chemiczna, elektrochemia.  
e-mail: marek.baraniak@put.poznan.pl, tel.: + 48 61 665 21 581

Mgr inż. Jarosław WOJCIECHOWSKI – absolwent Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W 2013 r. uzyskał tytuł mgr inż. Obecnie jest studentem Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich III stopnia „Nauka o Materiałach” w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej na tej samej uczelni.  
e-mail: jaroslaw.g.wojciechowski@doctorate.put.poznan.pl  
tel.: +48 61 665 21 58

Prof. dr hab. inż. Juliusz PERNAK – absolwent Politechniki Śląskiej Wydziału Technologii Chemicznej. Od 1971 r. do dziś zatrudniony w Politechnice Poznańskiej Wydziale Technologii Chemicznej na stanowisku prof. zw. Szczegóły na stronie [www.juliusz.pernak.com.pl](http://www.juliusz.pernak.com.pl)  
e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl, tel.: +48 61 6653682

Dr hab. inż. Grzegorz LOTA ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2001). W 2005 r. uzyskał na tym samym wydziale stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej, w 2012 r. – stopień doktora habilitowanego również na tej samej uczelni. Zatrudniony jest w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw. Za interesowania naukowe: materiały elektrodowe do chemicznych źródeł prądu, kondensatory elektrochemiczne, ogniwa litowo-jonowe, ogniwa wodorkowe oraz ogniwa paliwowe.  
e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl, tel.: + 48 61 66521 58

## Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 493

### KONKURSY, STYPENDIA, STAŻE

#### Polskie innowacje w skali globalnej powstaną przy wsparciu NCBR

W październiku br. ruszy kolejny konkurs w Programie Inteligentny Rozwój. Dla naukowców i przedsiębiorców, którzy podejmą się opracowania nowatorskich w skali światowej rozwiązań Narodowe Centrum Badań i Rozwoju przygotowało 200 mln PLN. Konkurs w ramach działania 4.1.4 „Projekty aplikacyjne” to propozycja NCBR skierowana do konsorcjów złożonych z jednostek naukowych i przedsiębiorców. Jego celem jest wsparcie najlepszych projektów B+R, obejmujących badania przemysłowe i eksperymentalne prace rozwojowe lub eksperymentalne prace rozwojowe, prowadzących do powstania polskich, unikalnych w skali globalnej rozwiązań. Zgłaszane w konkursie projekty, poza innowacyjnością w skali światowej, będą musiały wpisywać się w tzw. Krajową Inteligentną Specjalizację. Premiuwane będą przy tym przedsięwzięcia o charakterze ponadregionalnym, a jednym z kryteriów oceny jest również opłacalność wdrożenia. O dofinansowanie w wysokości do 10 mln PLN ubiegać się mogą konsorcja złożo-

ne z co najmniej jednej jednostki naukowej i jednego przedsiębiorcy. Konsorcjum może liczyć maksymalnie pięć podmiotów, przy czym co najmniej połowę jego składu muszą stanowić przedsiębiorcy. Nabór wniosków w konkursie będzie trwał od 3 października do 2 listopada br. Decyzję o dofinansowaniu konsorcja otrzymają w ok. 90 dni od zakończenia naboru wniosków. (kk)  
(<http://www.ncbir.pl/>, 26.08.2016)

#### Z Turcją po raz drugi – NCBR ogłasza kolejny konkurs bilateralny

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) wspólnie z Radą ds. Badań Naukowych i Technologicznych Turcji (TÜBİTAK) ogłosiło 26 sierpnia br. drugi konkurs polsko-turecki. Alokacja w drugim konkursie wynosi 5 mln PLN. Wnioski mogą być składane w następujących obszarach tematycznych: ICT, Energy oraz Health and Life Sciences. Maksymalna wysokość dofinansowania z NCBR, na jaką mogą liczyć polscy wnioskodawcy dla pojedynczego projektu, to 850 tys. PLN. Nabór wniosków potrwa od 26 sierpnia do 23 listopada br. Rozpoczęcie realizacji projektów przewidywane jest najwcześniej w lipcu 2017 r. (kk)  
(<http://www.ncbir.pl/>, 26.08.2016)

Dokończenie na stronie 502