

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Д.А. Жеребцов, Д.С. Толстогозов, С.В. Штин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Изучена возможность получения структурированных никелевых покрытий методами химического и электрохимического осаждения. Для осаждения использованы электролиты, содержащие жидкие кристаллы. Электролиты были приготовлены из насыщенного (водного или аммиачного) раствора хлорида никеля и неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-10 при массовом соотношении растворов 1:1. Проведено химическое осаждение никеля на алюминиевую подложку, а также электрохимическое осаждение на никелевую, медную и титановую подложки. Осаждение на алюминий и никель проводили из электролита, составленного из насыщенного водного раствора хлорида никеля и ОП-10. При осаждении на медь и титан водный раствор хлорида никеля был заменен на аммиачный. Целью замены было повышение рН раствора и, как следствие, уменьшение выделения водорода и увеличение выхода никеля по току. Исследования покрытий с помощью растрового электронного микроскопа показали, что в случае осаждения никеля из водного раствора покрытие содержит преимущественно гидроксохлорид никеля. При замене водного раствора на аммиачный осажденное покрытие содержит преимущественно металлический никель в виде дендритов размером от 50 до 1000 нм.

Ключевые слова: электролиз, электролит, никель, структура покрытия, жидкие кристаллы, поверхностно-активные вещества.

Введение

Мезопористыми материалами в соответствии с классификацией IUPAC называют материалы с диаметром пор от 2,0 до 50,0 нм. В 1990 году впервые авторами [1] был представлен способ получения мезопористых материалов с упорядоченным распределением пор методом темплатного синтеза с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ). Полученная неорганическая структура характеризуется наличием цилиндрических пор с узким распределением их по диаметру 2–4 нм. Именно это объясняет высокие удельные поверхности мезопористых материалов до 900 м²/г. Интерес к таким материалам с каждым годом становится все выше. Вещества с высокой удельной площадью поверхности находят применение в различных отраслях промышленности. Металлы с наноструктурами, аналогичные по структуре мезопористой оксидной керамике, представляют значительный интерес для применения в области катализа, аккумуляторов, топливных элементов, конденсаторов и газовых/жидкостных сенсоров. Получение материалов с мезопористой морфологией является актуальной задачей экспериментальной химии.

Целью настоящего исследования является изучение возможности получения мезопористого нанокристаллического никелевого покрытия из трехкомпонентной системы «соль никеля – растворитель – ПАВ», в которой образуются жидкие кристаллы.

Теоретическая часть

Одним из способов получения веществ с высокой удельной поверхностью является электроосаждение с использованием жидкокристаллического электролита. Использование лиотропных жидкокристаллических растворов для нанесения покрытий может быть универсальным способом создания мезопористых металлических покрытий на электродах.

Авторы [2–4] исследовали процесс электроосаждения никелевых покрытий из жидких кристаллов. В этих работах показано, что жидкие кристаллы могут быть получены путем смешения водного раствора сульфата никеля, нитрата никеля, борной кислоты и полиэтоксифирированного ПАВ Тритон Х-100. Исследования с помощью поляризационного оптического микроскопа показали, что при смешении указанных компонентов образуется гексагональная жидкокристаллическая фаза,

структура которой не изменяется после электроосаждения. При электроосаждении из этой фазы были получены никелевые покрытия, которые, как показали исследования, являются нанокристаллическими.

В работе [5] показано, что из растворов жидкокристаллических фаз, образованных водными растворами солей металлов с неионогенными полиэтоксилированными ПАВ: $C_{16}EO_{10}$ и $C_{18}EO_{10}$, могут быть осаждены мезопористые пленки висмута и металлические никелевые и кобальтовые пленки. Пористая структура этих пленок придает им необычные транспортные и термоэлектрические свойства.

Возможность получения гексагональной жидкокристаллической фазы из раствора воды и ПАВ ОП-10 доказана в работе [6]. ОП-10 или поли(10)этиленгликолевый эфир изооктилфенола относится к полиэтоксилированным неионогенным ПАВ. В работе использована ячейка [7], позволяющая проводить в ней приготовление, гомогенизацию, а также измерения электропроводности, светопрозрачности и вязкости. По результатам исследования построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы «вода – фурфуроловый спирт – ОП-10».

Синтез структурированных материалов может быть проведен из растворов с высокими концентрациями ПАВ (> 30 мас. %), при которых раствор является гомогенной жидкокристаллической фазой [8]. Наличие полиморфизма у жидких кристаллов позволяет в этом случае получать покрытия с различными структурами, точно повторяющими структуры исходных кристаллов. В этой работе металлические платиновые мезопористые пленки получены электроосаждением из жидкокристаллических смесей и имеют контролируемую структуру. Электроосаждение платины проводили из раствора, включающего неионогенное ПАВ (поли(8)этиленгликолевый эфир гексадеканола, $C_{16}EO_8$), гексахлорплатиновую кислоту H_2PtCl_6 и воду. Промытые наноструктурированные покрытия были однородными и блестящими по внешнему виду. Проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследования электроосажденной платины показали высокопористую структуру.

В своей следующей работе [9] авторы проводили осаждение мезопористой платины из раствора, содержащего 42 мас. % неионогенного поверхностно-активного вещества,

29 мас. % воды и 29 мас. % платиновой кислоты. Фазовый состав смеси определяли с помощью оптической поляризационной микроскопии. Исследования платиновой пленки показали, что пленка имеет мезопористую структуру, состоящую из цилиндрических отверстий, расположенных в гексагональном порядке. Толщина стенки платины оказалась равной $2,5 (\pm 0,2)$ нм для всех образцов, но диаметр отверстий изменялся в зависимости от длины углеводородной цепи ПАВ. Площадь поверхности пленок оцениваются в $22 (\pm 2)$ м²/г по данным циклической вольтамперометрии. Было обнаружено, что платина, осажденная в отсутствие ПАВ, но при одинаковых условиях потенциала и плотности заряда, имеет значительно меньшую площадь поверхности $4,5 (\pm 0,5)$ м²/г.

В работе [10] описываются результаты исследования фазового поведения тройных систем, состоящих из неионогенного поверхностно-активного вещества, воды и различных концентраций гексахлорплатиновой кислоты. В этих исследованиях использовались два ПАВ: поли(8)этиленгликолевый эфир додеканола $C_{12}EO_8$ и поли(8)этиленгликолевый эфир гексадеканола $C_{16}EO_8$. Тройные смеси готовили из каждого поверхностно-активного вещества, в котором отношение «поверхностно-активное вещество – вода» было изменено, тогда как мольная доля H_2PtCl_6 в воде поддерживалась постоянной 0,033. Фазовое поведение тройных смесей исследовали с помощью поляризованной световой микроскопии с использованием поляризованного светового микроскопа. По результатам исследования были установлены границы фазовых переходов с точностью 2 °С, построены фазовые диаграммы тройных систем. Из диаграмм следует, что добавление H_2PtCl_6 к системе ПАВ – H_2O увеличивает температурные диапазоны существования гексагональной мезофазы.

Эксперименты и обсуждение результатов

В настоящей работе исследованы процессы химического и электрохимического осаждения никеля из растворов, содержащих неионогенное ПАВ. Для работы применялся ОП-10 – полиоксиэтилированный изооктилфенол со средней степенью оксиэтилирования 10–12 (ГОСТ 8433–81), $NiCl_2 \cdot 7H_2O$ (ч.д.а.), водный 15 мас. % раствор аммиака (ч.д.а.) и дистиллированная вода.

Осаждение никелевых покрытий проводили из электролита, приготовленного из насыщенного раствора хлорида никеля и ОП-10, взятых в соотношении 1:1 по массе. Данный электролит при комнатной температуре представляет собой зеленую визуально гомогенную, слабо рассеивающую свет жидкокристаллическую фазу с высокой вязкостью, препятствующей ее перемешиванию. Для приготовления однородных растворов они нагревались на водяной бане до температуры 60–70 °С, при которой жидкий кристалл плавился, переходя в маловязкую прозрачную изотропную жидкость, пригодную для быстрой гомогенизации. Химическое осаждение никелевого покрытия производили на алюминиевую подложку, электрохимическое – на никелевую, медную и титановую подложки. В качестве растворителя использовались дистиллированная вода или водный концентрированный раствор аммиака. После осаждения никеля пластины промывали 95 об. % этиловым спиртом, затем высушивали и проводили анализ морфологии и состава покрытия с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с присоединенным к нему энергодисперсионным рент-

генофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

1. Химическое осаждение никелевого покрытия на алюминиевую подложку

В этом опыте никель выделялся на алюминиевой пластине из раствора. Реакция на поверхности пластины заключалась в восстановлении никеля из раствора соли металлическим алюминием. Рис. 1 демонстрирует карты распределения элементов на поверхности алюминия. Значительную часть поверхности занимает металлический никель (в центре изображений). Также наблюдается присутствие небольшого количества углерода (следы ОП-10), кислорода и хлора (в составе гидрохлорида никеля и оксигидрата алюминия) и участок металлического алюминия. Появление $Ni(OH)Cl$ и $Al(OH)_3$ объясняется тем, что по мере осаждения никеля происходит подщелачивание раствора у поверхности алюминия из-за гидролиза образующегося $AlCl_3$, а также параллельно протекающей реакции между алюминием и водой.

Фотографии поверхности никелевого покрытия, выполненные на растровом электронном микроскопе, приведены на рис. 2. Форма

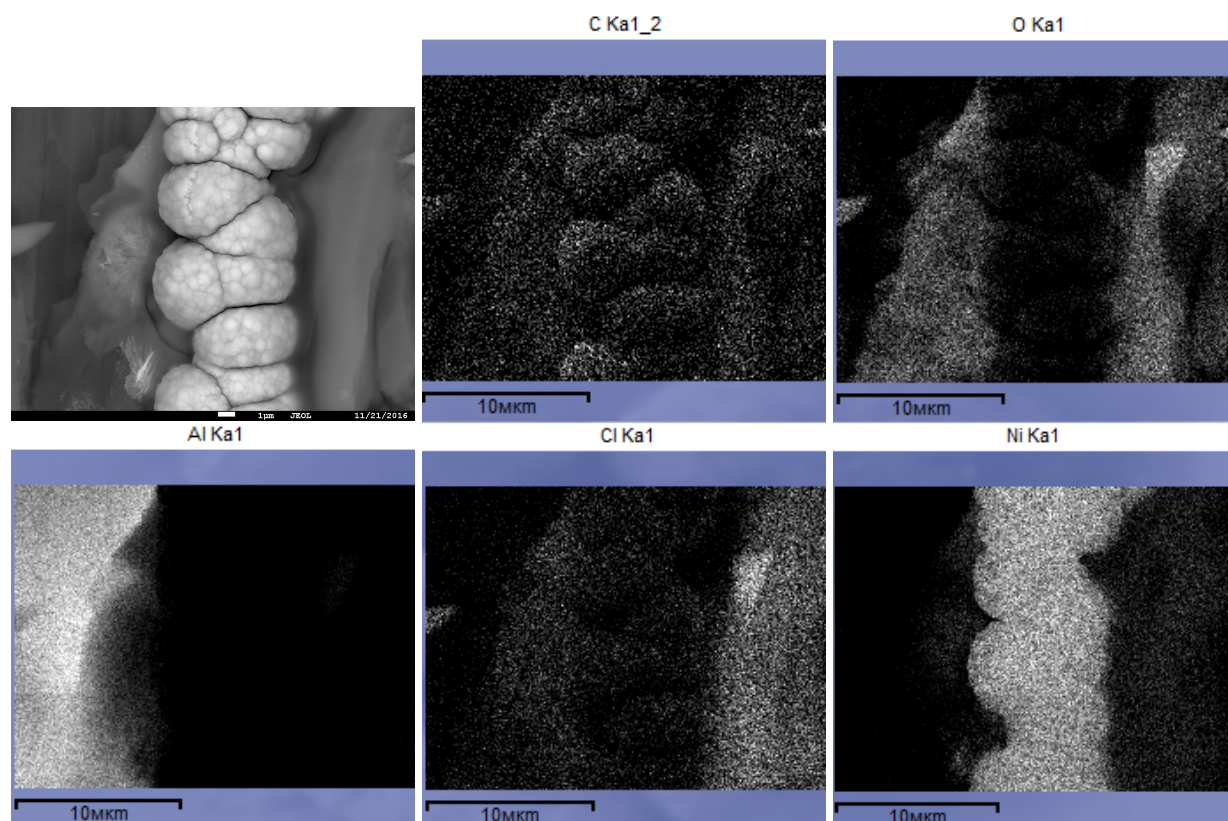


Рис. 1. Карты распределения элементов на поверхности алюминиевой подложки

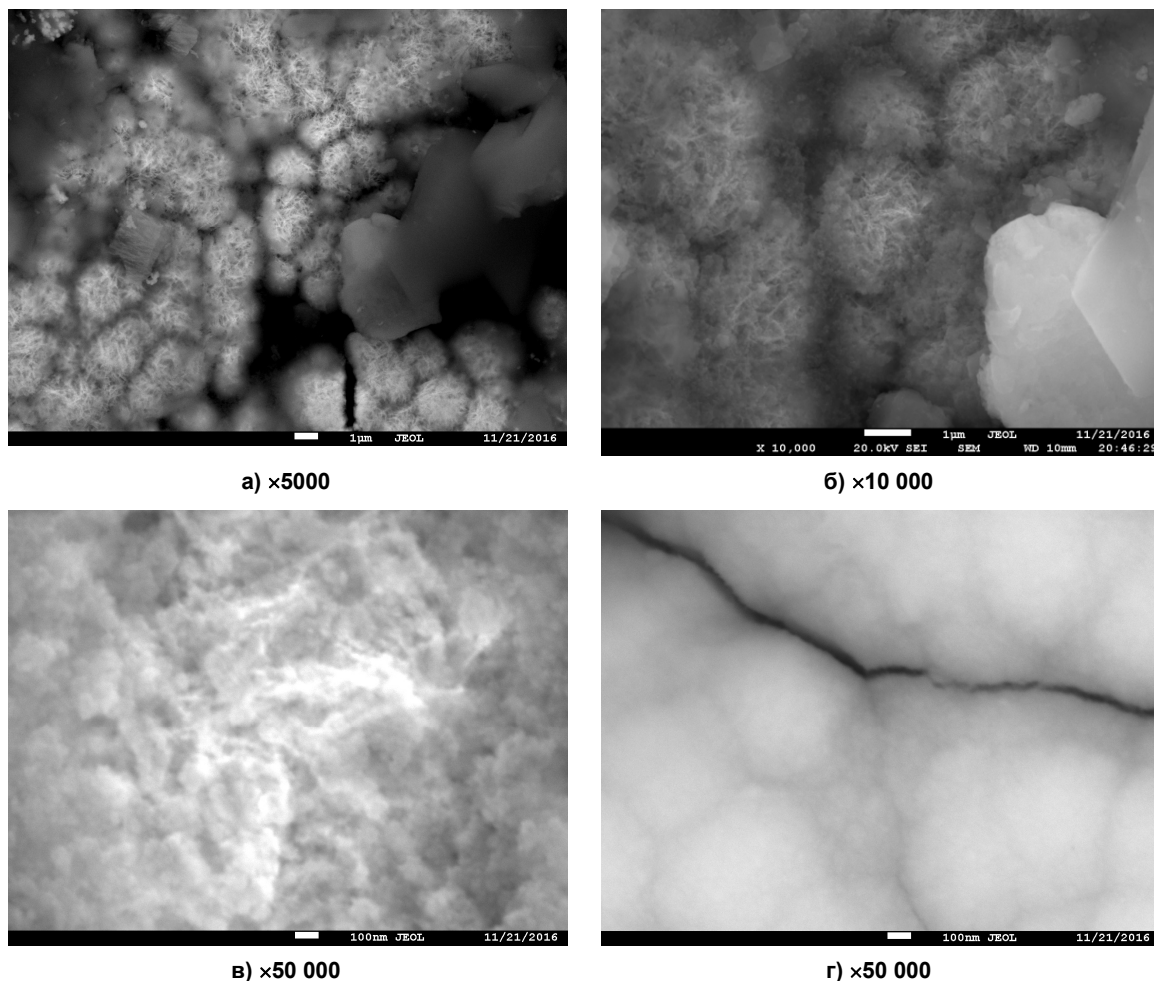


Рис. 2. Морфология поверхности никеля, осажденного на алюминиевую подложку

металлических наростов шаровидная, при этом сферы диаметром 2–5 мкм сложены из мелких пластин или дендритов толщиной 50–100 нм.

2. Электроосаждение никелевого покрытия на титановую подложку

В этом опыте осаждали электрохимическим способом никелевое покрытие на титановую пластину. Для проведения электролиза в качестве анода использовали никелевую пластину. Площади обоих электродов составляли по 12 см², расстояние между ними 3 см, сила тока 0,05 А, длительность электролиза 30 мин. В ходе осаждения выделилось несколько миллилитров водорода.

На рис. 3 представлены карты распределения элементов на покрытии. Большую часть поверхности занимает слой Ni(OH)Cl. Его формирование связано с подщелачиванием прикатодного пространства из-за выделения водорода. Также в осадке присутствуют угле-

род, кислород, хлор и титан, происхождение которых аналогично описанному в эксперименте с алюминием. На рис. 3 синим цветом выделена пленка гидроксохлорида никеля, а красным – титановая подложка. Форма наростов Ni(OH)Cl шаровидная, диаметром 7–20 мкм, причем сферы сложены из наноразмерных зерен (рис. 4).

3. Электроосаждение никелевого покрытия на медную подложку

В этом опыте осаждали никель на медную пластину из электролита, составленного из 20 г концентрированного раствора хлорида никеля в 15 мас. % аммиаке и 20 г ОП-10. Замена воды на аммиачный раствор была произведена с целью увеличения pH раствора для подавления выделения водорода и предотвращения защелачивания раствора. Для проведения электролиза в качестве анода использовали никелевую пластину. Площади обоих электродов составляли по 12 см², расстояние

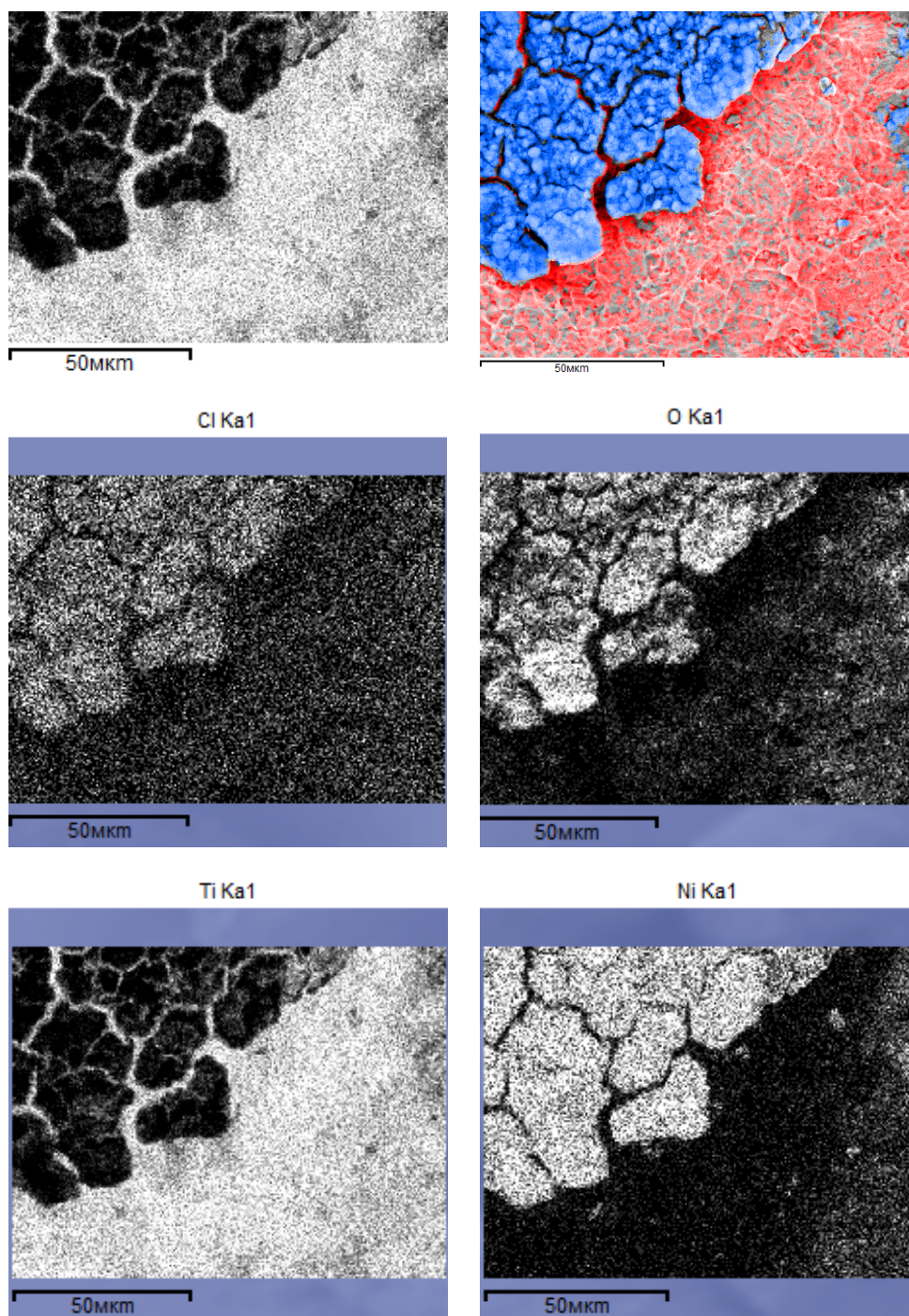
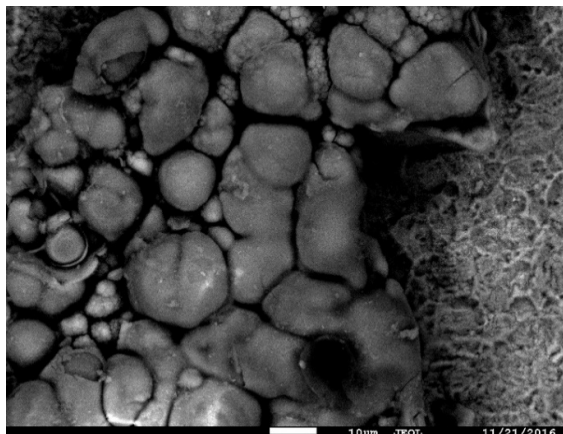


Рис. 3. Распределение элементов на поверхности покрытия $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$, осажденного на титановую подложку: синий цвет – участок покрытия, состоящего из оксида никеля, красный цвет – участок титановой подложки

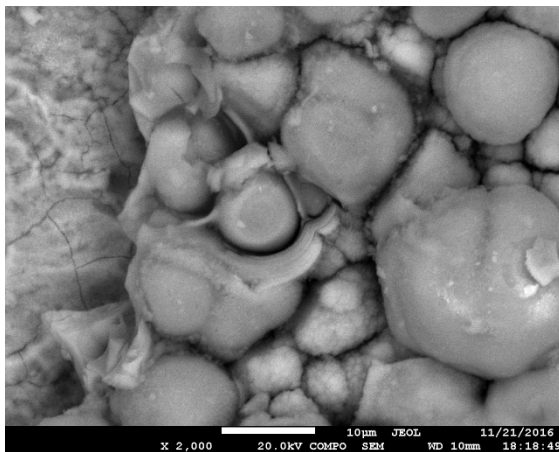
между ними 3 см, сила тока 0,05 А, длительность электролиза 30 мин. В ходе осаждения выделилось несколько миллилитров водорода.

Рис. 5 демонстрирует распределение элементов на поверхности никелевого покрытия. Видно, что большую часть покрытия занимает

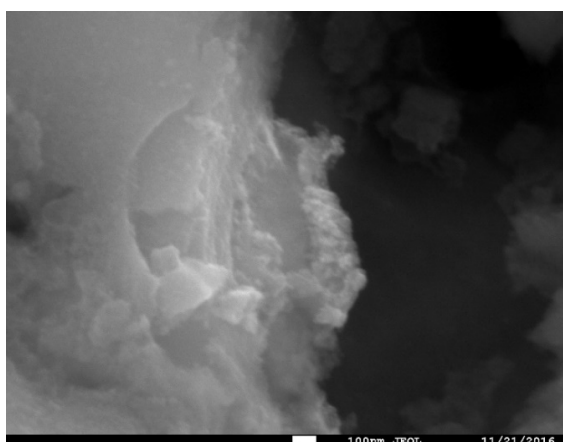
металлический никель, на котором присутствует некоторое количество зерен гидроксохлорида никеля. Морфология наростов Ni шаровидная (рис. 6), диаметр сфер 7–15 мкм, они образуют гроздь, при этом сферы состоят из пластинчатых дендритов толщиной 100–200 нм.



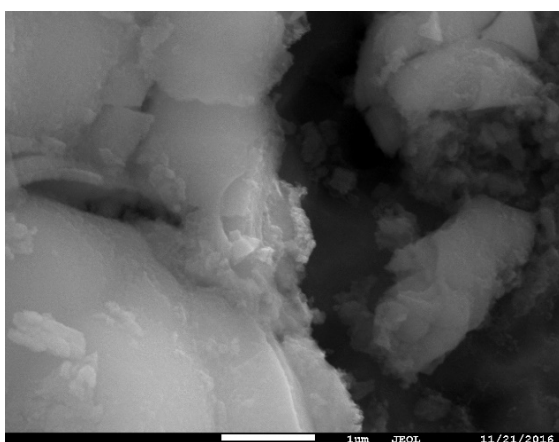
а) ×1000



б)



в) ×50 000



г) ×20 000

Рис. 4. Морфология поверхности никеля, осажденного на титановую подложку

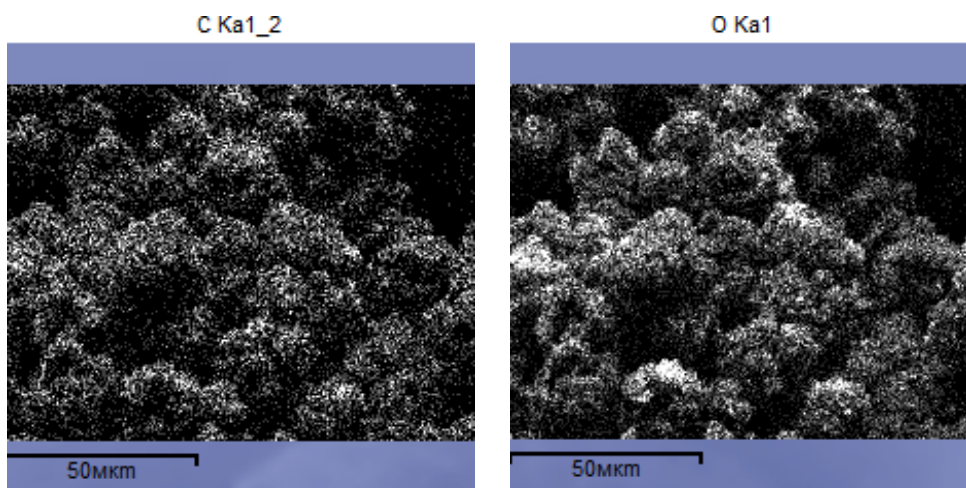


Рис. 5. Распределение элементов на поверхности никелевого покрытия,
осажденного на медную подложку
(см. также с. 114)

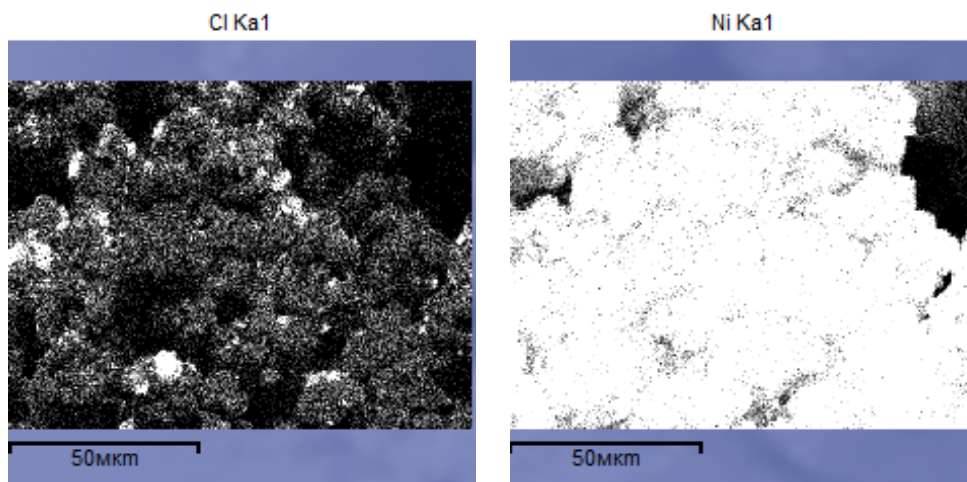


Рис. 5. Окончание

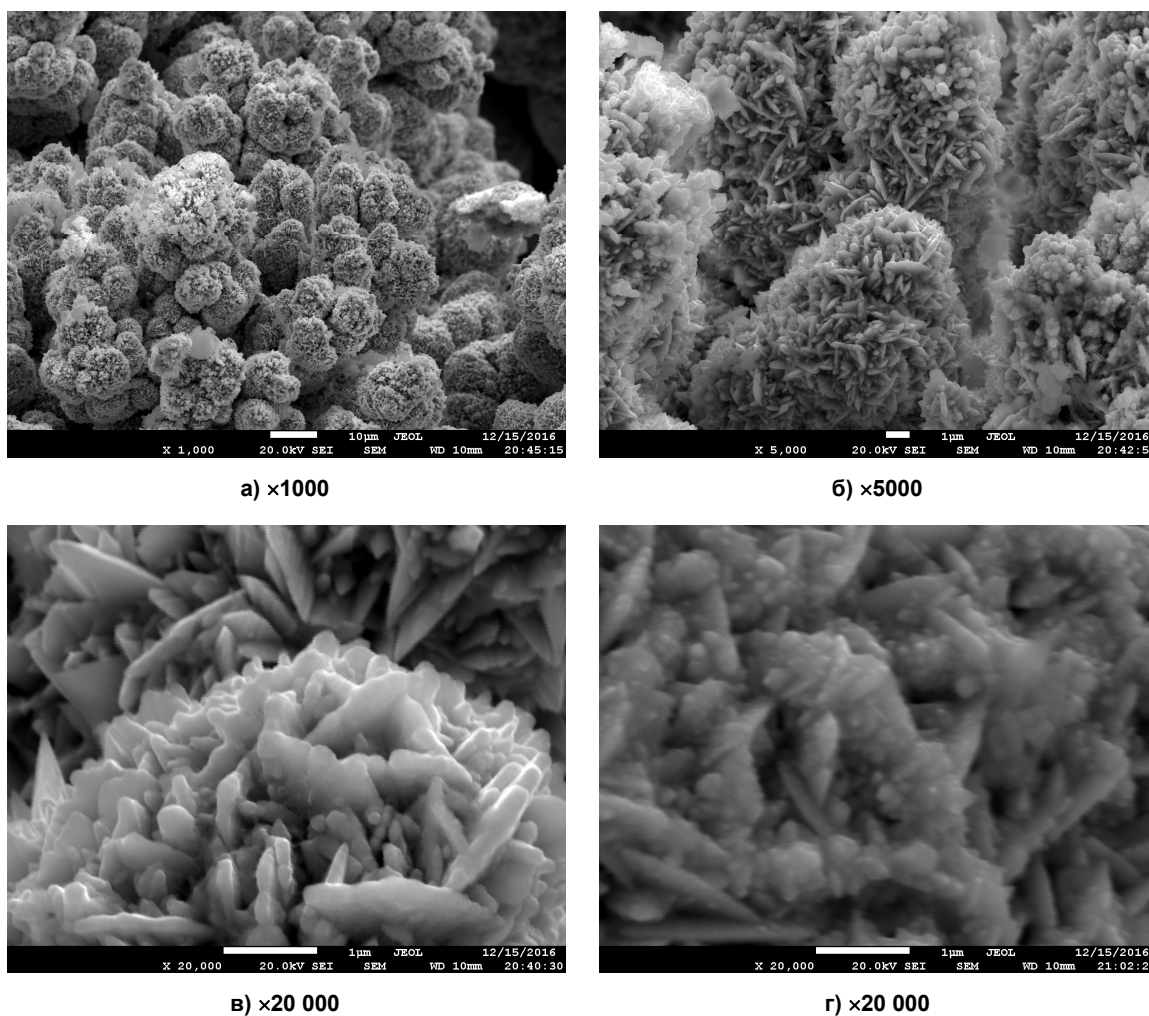


Рис. 6. Морфология никелевого покрытия, осажденного на медную подложку

4. Осаждение никелевого покрытия на никелевую подложку

В этом опыте осаждали никель на никелевую пластину из электролита, составленно-

го из концентрированного аммиачного раствора хлорида никеля и ОП-10, аналогично предыдущему эксперименту. Для проведения электролиза в качестве анода использовали

никелевую пластину. Площади обоих электродов составляли по 12 см^2 , расстояние между ними 3 см, сила тока 0,05 А, длительность электролиза 30 мин. В ходе осаждения выделилось несколько миллилитров водорода.

Большую часть покрытия занимает металлический никель (рис. 7). Также наблюда-

ется некоторое количество углерода, кислорода, хлора. Морфология дендритов Ni более разнообразна по сравнению с предыдущими экспериментами и варьирует от шаровидной до пластинчатой и игольчатой (рис. 7, 8). Характерные размеры дендритов составляют 100–1000 нм.

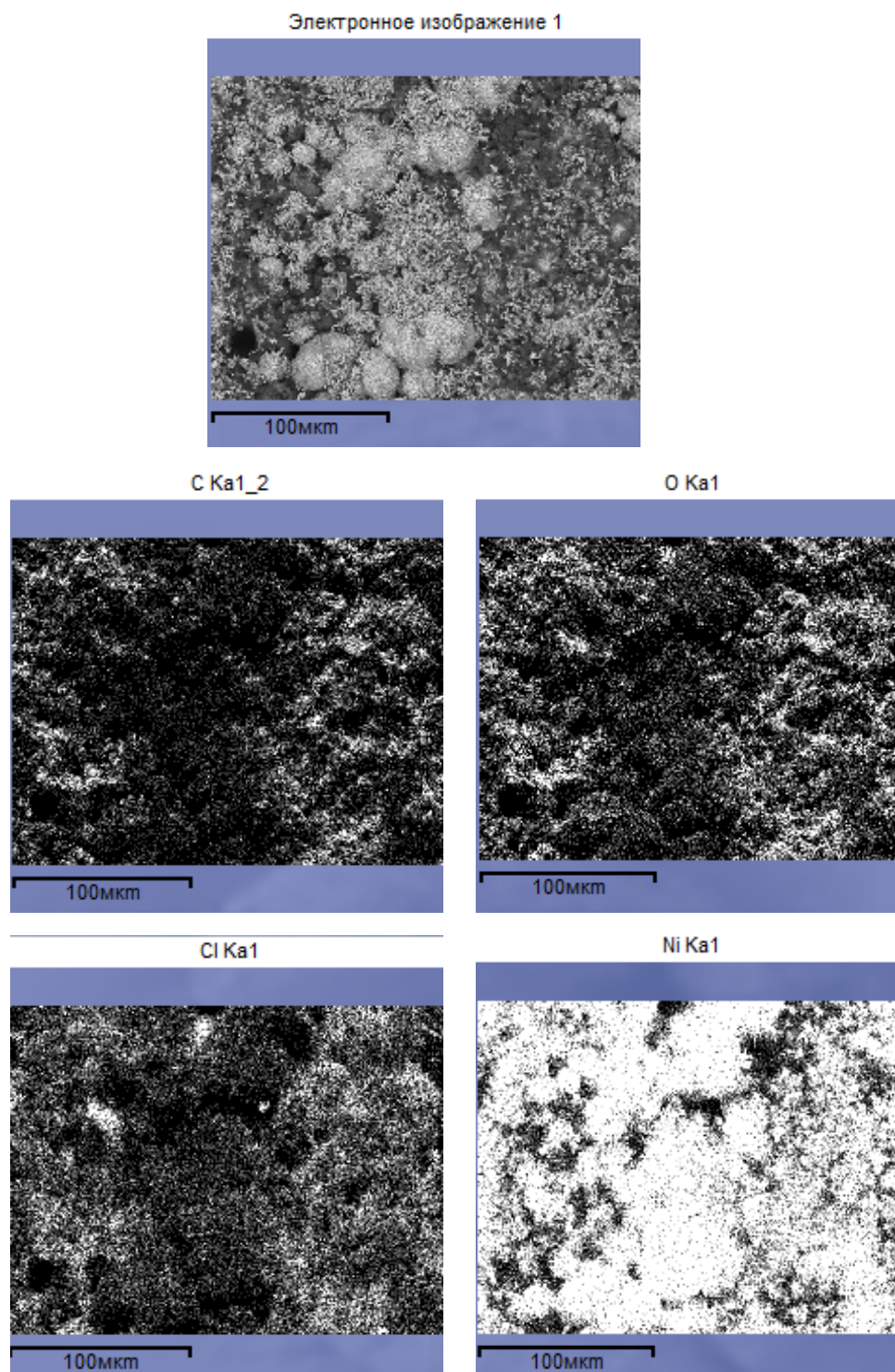


Рис. 7. Распределение элементов на поверхности никелевого покрытия, осажденного на медную подложку

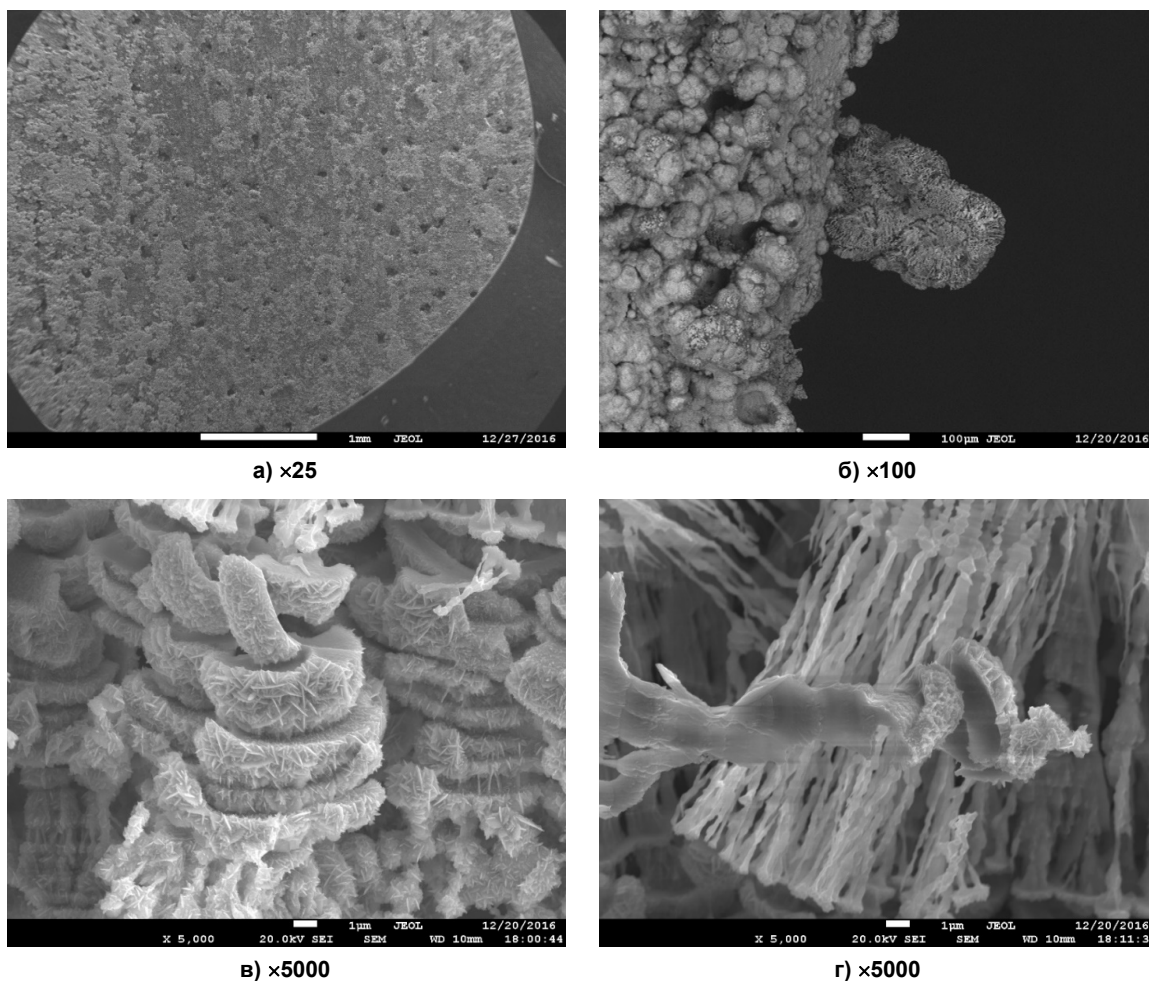


Рис. 8. Морфология никелевого покрытия, осажденного на медную подложку

Заключение

Химическим и электрохимическим методом на металлах были получены кристаллические покрытия. В растворе, содержащем аммиак, наблюдалось преимущественно осаждение металлического никеля, в растворе без аммиака – гидроксохлорида никеля. Полученные металлические осадки имеют нанометровые и субмикронные размеры, что делает их перспективными для использования в качестве катализаторов.

Литература

1. *The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials* / T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 63(4). – P. 988–992.

2. Тодаева, М.Т. Получение наноструктурированных покрытий с использованием жидких кристаллов в качестве темплата /

М.Т. Тодаева, Е.В. Юртов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. 28, № 6. – С. 67–69.

3. Тодаева, М.Т. Использование жидкого кристалла в качестве темплата для получения наноструктурированных никелевых покрытий методом электроосаждения / М.Т. Тодаева, А.С. Чекуров, Е.В. Юртов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 27, № 6. – С. 121–125.

4. Использование гексагонального жидкого кристалла в качестве темплата для получения наноструктурированных никелевых покрытий / Е.В. Юртов, А.Г. Матвеева, М.Т. Тодаева, А.А. Серцова // *Химическая технология*. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 24–29.

5. *Electrodeposition of Mesoporous Semi-metal and Magnetic Metal Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases* / H. Luo, L. Sun, Y. Lu, Y. Yan // *Langmuir*. – 2004. – No. 20. – P. 10218–10222.

6. Zherebtsov, D.A. *Properties of Solutions*

Formed by Water, Furfuryl Alcohol, and Poly(Ethylene Glycol) (10) Isooctyl Phenol Ether // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, no. 4. – P. 584–588.

7. Ячейка для приготовления растворов и одновременного исследования их электропроводности, светопропускания и вязкости / Д.А. Жеребцов, А.Е. Гаёва, В.В. Дьячук, Г.Г. Михайлов // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – Т. 51, № 2. – С. 169–172.

8. *Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline phases / G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman et al. // Science. – 1997. – Vol. 278. – P. 838–840.*

9. *Attard, G.S. The Preparation of Mesoporous Metals from Preformed Surfactant Assemblies / G.S. Attard, N.R.B. Coleman, J.M. Elliott // Mesoporous molecular sieves. Studies in surface science and catalysis. – 1998. – Vol. 117 – P.89–94.*

10. *Lyotropic Liquid Crystalline Properties of Nonionic Surfactant/H₂O/Hexachloroplatinic Acid Ternary Mixtures Used for the Production of Nanostructured Platinum / G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman et al. // Langmuir. –1998. –Vol. 14, no. 26. – P. 7340–7340.*

Жеребцов Дмитрий Анатольевич, канд. хим. наук, с.н.с. кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zherebtcovda@susu.ru.

Толстогузов Дмитрий Сергеевич, магистрант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; tolstoguzov.dim@yandex.ru.

Штин Светлана Валентиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; shtinsv@susu.ru.

Поступила в редакцию 5 апреля 2017 г.

DOI: 10.14529/met170213

ELECTRODEPOSITION OF NICKEL FROM SOLUTIONS CONTAINING LIQUID CRYSTALS

D.A. Zherebtsov, zherebtcovda@susu.ru,
D.S. Tolstoguzov, tolstoguzov.dim@yandex.ru,
S.V. Shtin, shtinsv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The possibility of obtaining structured nickel coatings by chemical and electrochemical deposition was investigated. Deposition was performed from electrolytes containing liquid crystals. The electrolytes were prepared from a saturated (aqueous or ammoniac) solution of nickel chloride and nonionic surfactant OP-10 at a weight ratio of solutions 1:1. The chemical deposition of nickel was performed on aluminium substrate, and electrochemical deposition was performed on nickel, copper and titanium substrates. Deposition on aluminum and nickel was performed from electrolyte composed of a saturated aqueous solution of nickel chloride and OP-10. During the deposition on copper and titanium the aqueous solution of nickel chloride was replaced by ammoniac one. The purpose of the replacement was to increase the pH of the solution and, as a consequence, to decrease the hydrogen evolution and increase output of nickel. Studies of the coatings by scanning electron microscope showed that in the case of deposition of nickel from aqueous solution coating contains mainly nickel hydroxochloride. When replacing a water solution by ammoniac, the precipitated coating comprises nickel metal in the form of dendrites with a size from 50 to 1000 nm.

Keywords: electrolysis; electrolyte; nickel; coating structure; liquid crystals; surfactants.

References

1. Janagisashha T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, vol. 63, no. 4, pp. 988–992.
2. Todaeva M.T., Yurtov E.V. [Obtaining of Nanostructured Coatings Using Liquid Crystals as a Template]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 28, no. 6, pp. 67–69. (in Russ.)
3. Todaeva M.T., Chekurov A.S., Yurtov E.V. Ispol'zovanie zhidkogo kristalla v kachestve templaty dlja polucheniya nanostukturirovannykh nikel'nykh pokrytij metodom jelekroosazhdenija [The Use of a Liquid Crystal As a Template for the Production of Nanostructured Nickel Coatings by the Electrodeposition Method]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2013, vol. 27, no. 6, pp. 121–125. (in Russ.)
4. Yurtov E.V., Matveeva A.G., Todaeva M.T., Sercova A.A. [The Use of a Hexagonal Liquid Crystal As a Template for the Production of Nanostructured Nickel Coatings]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2013, vol. 14, no. 1, pp. 24–29. (in Russ.)
5. Luo H., Sun L., Lu Y., Shan Y. Electrodeposition of Mesoporous Semimetal and Magnetic Metal Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 23, pp. 10218–10222. DOI: 10.1021/la036367+
6. Zherebtsov D.A. Properties of Solutions Formed by Water, Furfuryl Alcohol, and Poly(Ethylene Glycol) (10) Isooctyl Phenol Ether. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 4, pp. 584–588. DOI: 10.1134/S1070427212040088
7. Zherebtsov D.A., Gaeva A.E., D'yachuk V.V., Mikhailov G.G. [Cell for the Preparation of Solutions and Simultaneous Investigation of Their Electrical Conductivity, Light Transmittance and Viscosity]. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, 2008, vol. 51, no. 2, pp. 169–172. (in Russ.)
8. Attard G.S., Bartlett P.N., Coleman N.R.B., Elliott J.M., Owen J.R., Wang J.H. Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases. *Science*, 1997, vol. 278, pp. 838–840. DOI: 10.1126/science.278.5339.838
9. Attard G.S., Coleman N.R.B., Elliott J.M. The Preparation of Mesoporous Metals from Preformed Surfactant Assemblies. *Mesoporous Molecular Sieves 1998. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, vol. 117, pp. 89–94.
10. Attard G.S., Bartlett P.N., Coleman N.R.B., Elliott J.M., Owen J.R. Lyotropic Liquid Crystalline Properties of Nonionic Surfactant/H₂O/Hexachloroplatinic Acid Ternary Mixtures Used for the Production of Nanostructured Platinum. *Langmuir*, 1998, vol. 14, no. 26, pp. 7340–7340.

Received 5 April 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Жеребцов, Д.А. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих жидкие кристаллы / Д.А. Жеребцов, Д.С. Толстогузов, С.В. Штин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 108–118. DOI: 10.14529/met170213

FOR CITATION

Zherebtsov D.A., Tolstoguzov D.S., Shtin S.V. Electrodeposition of Nickel from Solutions Containing Liquid Crystals. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 108–118. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170213