

УДК 66.087.4

*Е.А. Васильева, А.А. Гречанюк, И.В. Сменова, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов*

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНОГО И МЕТАНСУЛЬФАТНОГО РАСТВОРОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследовано влияние различных факторов на процесс электроосаждения железа из сульфатного и метансульфонатного электролитов. Выявлено, что выход по току реакции осаждения железа в метансульфонатном растворе существенно выше, чем в сульфатном. Обнаруженные отличия связаны с особенностями кинетики электровыделения водорода.

### *Введение*

Электроосаждение железных покрытий находит применение в промышленности для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. Преимуществами данного процесса (в сравнении с никелированием, хромированием) являются высокий выход по току, относительно низкая токсичность компонентов электролитов, возможность получения осадков большой толщины и ряд других [1].

Для гальванического нанесения железных покрытий широкое применение получили сульфатные, хлоридные и борфтористоводородные растворы. Основными недостатками хлоридных электролитов является их высокая коррозионная активность, а борфтористоводородных — значительная экологическая опасность. Сульфатные электролиты лишены этих недостатков, однако они не позволяют реализовать высокие плотности тока вследствие сравнительно низкой растворимости солей железа [1,2].

Альтернативой традиционным технологиям железнения могут стать процессы на основе соединений метансульфоновой кислоты. Их основными преимуществами являются значительная растворимость солей металлов, широкий интервал рабочих плотностей тока, низкая токсичность и упрощение технологии очистки сточных вод. [3]. В литературе имеются лишь единичные работы, посвященные электроосаждению железа из электролитов на основе метансульфоновой кислоты [4,5], и исследования в данном направлении являются актуальными.

Цель данной работы заключается в сопоставлении закономерностей электроосаждения железа из сульфатного и метансульфонатного растворов.

### *Методика эксперимента*

Рабочие растворы готовили растворением реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Метансульфонатный электролит железнения готовили по методике, описанной в [4]. Необходимое значение pH метансульфонатных и сульфатных электролитов устанавливалось добавлением раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или соответствующей кислоты. Показатель pH растворов измеряли с помощью pH-метра pH-150 МИ, оснащенного стеклянным электродом ЭСК 1063/7.

Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  определялась титрованием раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в присутствии индикатора дифениламинсульфоната, согласно методике, описанной в [6].

Электроосаждение железных покрытий проводилось в гальваностатическом режиме с применением стабилизированного источника питания «Electronics». Для осаждения использовалась термостатированная стеклянная ячейка объемом  $0,5 \text{ дм}^3$  с электродными пространствами, разделенными диафрагмой из пористого стекла. Катодом служила пластина из низкоуглеродистой стали (предварительно обезжиренная и декапированная), помещенная в кассету из оргстекла. Анод — стальная сетка.

Для снятия поляризационных кривых использовался потенциостат «GAMRY Reference 3000». Измерения проводились в термостатированной при 298 К трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами. В качестве рабочего электрода использовался платиновый электрод ( $S=0,0028 \text{ дм}^2$ ) с предварительно электрохимически нанесенным осадком железа толщиной 15 мкм. Противоеlectродом служила платиновая сетка. Для удаления растворенного кислорода, раствор барботировался электролитическим водородом в течении 15 мин. Потенциал

рабочего электрода измерялся относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М1. В данной статье потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

Буферная емкость растворов определялась методом потенциометрического титрования 50 мл исследуемого раствора, раствором NaOH (0,5 моль/дм<sup>3</sup>), при постоянном перемешивании.

**Результаты и их обсуждение**

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, повышение плотности тока приводит к возрастанию выхода по току процесса электроосаждения железа (Вт) как в сульфатном, так и в метансульфонатном электролите. При этом для метансульфонатного электролита с ростом плотности тока до 25 А/дм<sup>2</sup> Вт повышается, а при дальнейшем увеличении плотности тока меняется незначительно. Рост температуры электролита приводит к снижению величины Вт при всех исследуемых плотностях тока, причем для сульфатного электролита эта зависимость выражена более значительно. Так, при увеличении температуры от 298 до 328 К (при 25 А/дм<sup>2</sup>) значение Вт в сульфатном электролите снижается на 25%, а в метансульфонатном только на 4%.

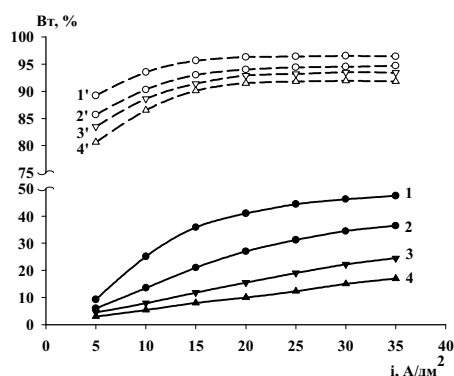


Рис. 1. Зависимость выхода по току процесса электроосаждения железа от плотности тока при различных температурах электролита: 1, 1' – 298 К; 2, 2' – 308 К, 3, 3' – 318 К; 4, 4' – 328 К. 1, 2, 3, 4 – 1,25 моль/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>; 1', 2', 3', 4' – 1,25 моль/дм<sup>3</sup> Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. рН 1,3

Следует отметить, что при всех одинаковых условиях Вт для метансульфонатного электролита гораздо выше, чем для сульфатного, что является существенным достоинством первого. Природа аниона также оказывает существенное влияние на внешний вид получаемых железных осадков. Из сульфатного электролита осаждаются матовые покрытия, в то время, как из метансульфонатного – блестящие.

Обращает на себя внимание возможность осаждения железных покрытий из исследуемых систем при достаточно высоких плотностях тока,

что, вероятно, связано с наличием миграционной составляющей переноса ионов Fe<sup>2+</sup>.

Как видно из данных рис. 2, повышение рН раствора приводит к возрастанию величины Вт, причем данная зависимость более выражена в случае сульфатного электролита. При небольших значениях рН (~1,0) величина Вт для метансульфонатного электролита существенно выше, чем для сульфатного и составляет ~90 и ~8%, соответственно. Следует отметить, что повышение рН раствора является нежелательным, вследствие увеличения скорости процесса окисления ионов Fe<sup>2+</sup> кислородом воздуха [6]. Поэтому, преимущество использования метансульфонатного электролита заключается в возможности проведения электроосаждения в более стабильных сильноокислых растворах, без значительного снижения Вт.

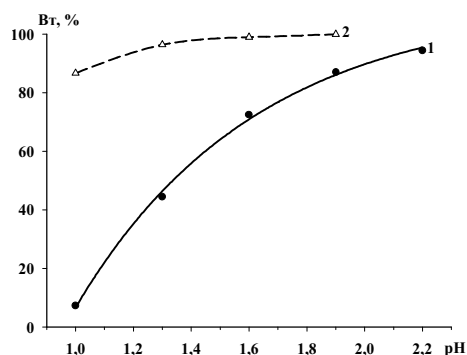


Рис. 2. Зависимость выхода по току процесса электроосаждения железа от рН растворов состава, моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 1,25 FeSO<sub>4</sub>; 2 – 1,25 Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Температура 298 К, плотность тока 25 А/дм<sup>2</sup>

При осаждении железных покрытий на катоде протекают параллельные реакции разряда ионов Fe<sup>2+</sup> и электровыделения водорода. Поэтому обнаруженные существенные отличия в закономерностях электроосаждения железа из сульфатных и метансульфонатных растворов (рис. 1, 2) могут быть обусловлены различиями в кинетике указанных электрохимических реакций.

Как видно из полученных на железном электроде парциальных вольтамперограмм, кинетика разряда ионов Fe<sup>2+</sup> меняется незначительно при переходе от сульфатного к метансульфонатному электролиту (рис. 3, кр. 2, 2'). В тоже время, реакция электровыделения водорода в метансульфонатном растворе сопровождается заметно большей поляризацией, чем в сульфатном (рис. 3, кр. 3, 3'). Эта разница может быть связана с отличиями в природе кислот. Метансульфоновая кислота является сильной и диссоциирует в одну стадию [3]. В то время как, серная кислота диссоциирует по двум ступеням, причем только по первой является сильным электролитом. Следовательно, анион HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> может оказывать буферирующее действие, являясь донором протонов [7,8]. Это

подтверждается результатами потенциометрического титрования (рис. 4), в соответствии с которыми буферная емкость сульфатных растворов выше, чем метансульфонатных. Таким образом, в процессе электровыделения водорода в сульфатных растворах будут участвовать как свободные ионы  $H^+$ , так и генерируемые в результате диссоциации анионов  $HSO_4^-$ . Этот эффект закономерно приводит к увеличению скорости реакции электровыделения водорода и снижению выхода по току железа в сульфатных электролитах. Детальный анализ причин влияния природы аниона на кинетику и механизм изучаемых электродных процессов будет рассмотрен нами в последующих публикациях.

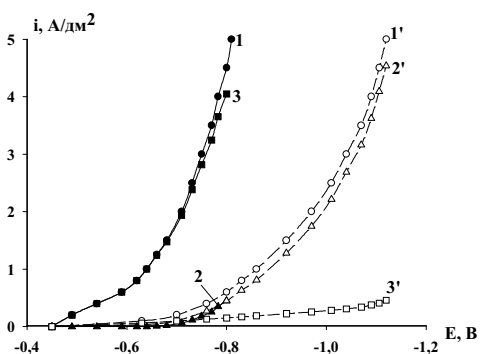


Рис. 3. Вольтамперограммы железного электрода в сульфатном (1, 2, 3) и метансульфонатном (1', 2', 3') растворах. 1, 1' – суммарные вольтамперограммы, 2, 2' – парциальные кривые разряда ионов  $Fe^{2+}$ , 3, 3' – парциальные кривые электровыделения водорода. Температура 298 К, рН 1,3,  $C_{Fe^{2+}}=1,25$  моль/дм<sup>3</sup>

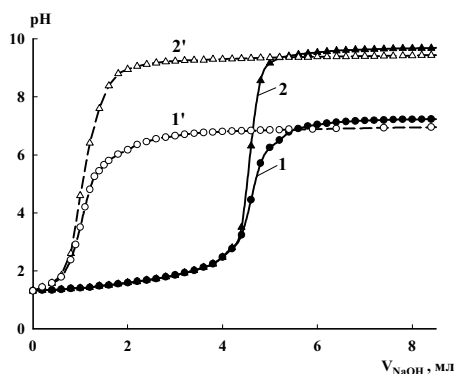


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования сульфатных (1, 2) и метансульфонатных (1', 2') растворов состава (моль/дм<sup>3</sup>): 1, 1' – 1,25  $Fe^{2+}$ ; 2, 2' – 1,25  $Mg^{2+}$ . Титрант – 2,0 моль/дм<sup>3</sup> NaOH. Температура 298 К

### Выводы

Исследовано влияние различных факторов на выход по току процесса электроосаждения железа из сульфатного и метансульфонатного электролитов. Обнаружено, что увеличение плотности тока и рН, а также снижение температуры раствора приводят к росту Вт. Показано, что обнаруженные отличия в закономерностях осаждения железа из метансульфонатных и сульфатных растворов могут быть связаны с особенностями кинетики электровыделения водорода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие металлами. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении: В 2 т. / Ред. М.А. Шлугера. – Т.1. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
3. Environmental benefits of methanesulfonic acid / M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // Green Chemistry. – 1999. – Vol.1. – № 6. – P.127-140.
4. Сидельникова С.П., Петров Ю.Н., Городецкий Ю.С. Исследование катодной поляризации и наводороживания осадков при электроосаждении железа из метансульфонатных и сульфатных электролитов // Защита металлов. – 1974. – № 2. – С.187-190.
5. Электролитическое осаждение железа / Ред. Г.Н. Зайдмана. – Кишинев: «ШТИИИЦА», 1990. – 196 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
7. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В.С. Кублановский, А.В. Горыдский, В.Н. Белинский, Т.С. Глушак. – К.: Наук. думка, 1978. – 212 с.
8. Данаускас А.В., Слижис Р.П., Матулис Ю.Ю. О роли  $HSO_4^-$  в диффузионной кинетике разряда и ионов  $H^+$  // Труды АН ЛитССР. – 1973. – № 4. – С.3-11.

Поступила в редакцию 20.02.2013