

Я. В. Ившин, Л. Р. Джанбекова

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОНИКЕЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Ключевые слова: пеноникель, электрохимическое осаждение, сульфидный токопроводящий слой.

Исследован процесс получения пеноникеля гальваническим способом, включающий стадии создания электропроводящего слоя на поверхности полимерной матрицы с использованием сульфидов металлов и электрохимического наращивания никеля. При снижении плотности тока, увеличении pH электролита никелирования и интенсивности его перемешивания качество продукта возрастает.

Keywords: nickel foam, electrochemical deposition, sulfide conductive layer.

The process of producing electrodeposited nickel foam comprising the step of creating an electrically conductive layer on the surface of the polymeric matrix with the metal sulphides and nickel electrowinning capacity. By reducing the current density, increasing the pH of the solution and its mixing intensity increases product quality.

Пенометаллы - новый класс материалов ячеистой структуры, имеющих крайне низкую плотность в сочетании с высокой удельной прочностью, поверхностью и низким гидравлическим сопротивлением. Основным структурным элементом является ячейка, представляющая собой по форме вытянутый пентагональный эллипсоид вращения. Внутренняя структура, прочностные и гидравлические характеристики определяются, в основном, параметрами структуры исходной матрицы, пористостью и относительной плотностью.

Пенометаллы могут быть изготовлены из различных материалов: никель, медь, алюминий, железо, нихром, фехраль, хромаль, нержавеющие стали, бронзы, монель, кобальт, родий, платина, золото, серебро. Данный класс материалов находит самые разнообразные применения [1].

Пеноникель - структурный аналог открыто ячеистого пенополиуретана, обладающий электро- и теплопроводящими свойствами, химической и термической стойкостью, металлической прочностью и жесткостью, низким гидравлическим сопротивлением и развитой удельной поверхностью. Пепеноникель необычайно пластичен и технологичен, легко поддается различным видам механической обработки для придания изделиям требуемой геометрической конфигурации и размеров.

Области применения пеноникеля:

- Фильтры для газообразных и жидких сред
- Матрицы для химических источников тока
- Теплообменники
- Пламепреградители
- Носители активной массы катализаторов
- Звукоизолирующие устройства
- Гомогенизаторы жидкостей и газов
- Электрофильтры
- Адсорберы
- Наполнители многослойных конструкций
- Поглощение энергии удара
- Демпфирование ударных волн
- Экранирование электромагнитного излучения.

В настоящее время существует несколько принципиально различных способов получения пенометаллов: литейный, суспензионный

(шликерный), химический, гальванический, газофазный и их комбинации. Чаще всего пеноникель получают металлургическим или гальваническим способами. Металлургический способ включает осаждение никеля из карбонильной газовой фазы на поверхность непрерывно подаваемого в реактор пористого полимерного материала, нагреваемую инфракрасным излучением с последующей термохимической обработкой для удаления полимерной подложки.

Гальванический способ состоит из двух основных стадий: формирования электропроводящего слоя на пористой органической подложке и электролитического осаждения никеля на электропроводный слой. Заготовки, полученные на первой стадии, могут храниться сколь угодно долго и поступать на стадию никелирования по мере необходимости. Сравнивая два способа получения пеноникеля, можно отметить, что гальванический способ имеет ряд преимуществ перед металлургическим. Среди них выгодно выделяются отсутствие высокотоксичного угарного газа и высоких температур, что дает возможность получать небольшие партии продукции в обычных гальванических ваннах, что сделать металлургическим способом невозможно.

Получение токопроводящего слоя на поверхности диэлектриков может достигаться различными методами: химическим осаждением меди или никеля, осаждением полупроводниковых оксидных или халькогенидных слоёв. Традиционная классическая схема гальванической металлизации предусматривает стадии сенсибилизации, активации в растворах, содержащих соли палладия, химическое осаждение никеля или меди [2]. Эта схема обладает рядом существенных недостатков, связанных с применением дорогих солей палладия и компонентов растворов химического восстановления металлов. Чаще всего эти растворы обладают низкой стабильностью, что кроме технологических трудностей создаёт и определённые экологические проблемы, обусловленные частыми сливами отработанных растворов вследствие замены без регенерации.

Большой интерес представляет свободный от указанных выше недостатков способ гальванического нанесения металлических покрытий на диэлектрики, минуя стадию химического восстановления металла. Практическое применение нашли токопроводящие полупроводниковые слои на основе сульфидов меди и цинка. Технология формирования токопроводящих сульфидных слоёв включает последовательную обработку полимеров в растворах сорбции (например, аммиакатные комплексы меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$) и сульфидирования с промежуточными промывками. Растворы обладают хорошей стабильностью, промывные воды практически не содержат ионов тяжёлых металлов, поскольку уносимый из ванны сорбции аммиакат меди при его попадании в ванну промывки и большом разбавлении подвергается практически полному гидролизу, в результате чего в осадок выпадают гидроксосоединения меди. Более того, раствор сульфидирования может самостоятельно использоваться для обезвреживания сточных вод, поскольку сульфиды меди и других тяжёлых металлов практически не растворимы не только в воде, но и в разбавленных растворах кислот не очень больших концентраций.

Формирование электропроводного слоя на пористой органической подложке заключается в получении сульфидного электропроводного слоя и включает в себя следующие технологические операции:

1. Сорбция.
2. Гидролиз в горячей воде.
3. Сульфидирование.
4. Промывка в проточной воде.

Каждую операцию проводят путем неоднократного окунания пористой заготовки. Цикл операций повторяют последовательно несколько раз (3-7), пока поверхность не приобретет достаточно темный цвет. Далее проводят сушку сжатым теплым воздухом до полного высыхания. После сушки поверхность должна иметь темный цвет, а удельное сопротивление порядка $10^2 - 10^3$ Ом на 1 см. Если удельное сопротивление выше указанной величины, то стадия формирования электропроводного слоя должна быть повторена.

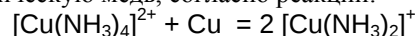
Раствор сорбции содержит аммиакатные комплексы цинка и меди и имеет следующий состав:

Сульфат меди пятиводный	80-100 г/л.
Сульфат цинка семиводный	30-50 г/л.
Аммиак 25 % раствор	170-190 мл/л.
pH	8.5....9.5.
Температура	15-35 °С.

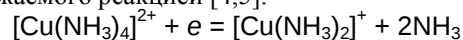
Раствор сульфидирования готовят из сульфида натрия (100 -120 г/л) или полисульфидов натрия с концентрацией около 1 г/л.

Известно, что присутствие в растворе сорбции наряду с ионами меди (II) ионов меди (I) позволяет формировать сульфидные пленки с более высокой проводимостью [3]. Ионы меди (I) в растворе обычно получают путем восстановления меди (II) различными восстановителями – гидрохиноном, боргидридами металлов и т.п.

Однако, применение подобных восстановителей создает определенные технологические проблемы, связанные с постоянным контролем концентрации и дозировкой восстановителя. Нам представляется, что для данной цели удобно использовать металлическую медь, согласно реакции:



Пластины из меди металлической добавляются на дно ванны раствора сорбции по мере их расхода. Однако, поскольку раствор сорбции практически не прозрачен и иногда образует осадок, то определение количества металлической меди в ванне вызывает значительные затруднения. Представляется логичным, что для контроля концентрации меди (I) в растворе удобно использовать потенциометрический способ, поскольку потенциал платинового электрода соответствует таковому для равновесия, отображаемого реакцией [4,5].



Для этого в растворе сорбции измеряли потенциал платинового электрода относительно хлоридсеребрянного в течение продолжительного времени. При этом постоянно контролировали качество получаемого на поверхности полимерной матрицы сульфидного слоя.

Полученная зависимость потенциала от времени имеет вид кривой насыщения (рис. 1).

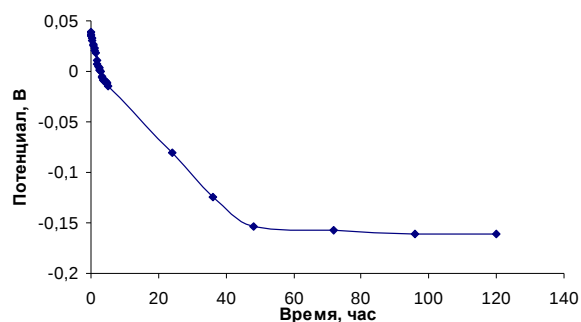


Рис. 1 - Изменение потенциала платинового электрода в растворе сорбции

Рассмотрев данную зависимость, можно сделать вывод, что примерно за двое суток потенциал раствора сорбции стабилизируется на значении – 0,15 В и в дальнейшем меняется мало. Качество получаемого на поверхности полимерной матрицы сульфидного слоя полученного из этого раствора достаточно хорошее, и это значение потенциала можно использовать для контроля содержания количества металлической меди в ванне сорбции.

С целью определения концентрации ионов меди (I) в растворе можно использовать уравнение Нернста - зависимость потенциала платинового электрода от состояния равновесия ионов меди (I) и меди (II).

$$E_0 = -0,01 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} - E_{\text{ХСЭ}}^0$$

Расчетная зависимость потенциала электрода от концентрации ионов меди (I) приведена на рисунке 2. Сравнивая расчетную и

экспериментальную зависимости потенциала платинового электрода можно заключить, что концентрация ионов меди (1) в растворе сорбции, контактирующим с металлической медью, за двое суток возрастает от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л.

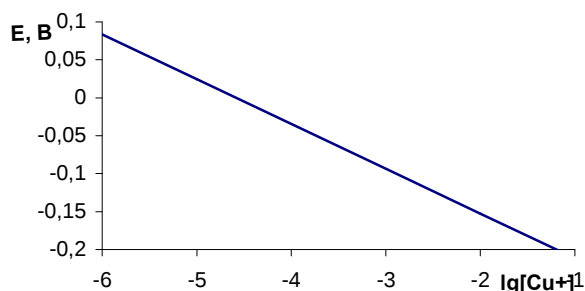


Рис. 2 - Расчетная зависимость потенциала платинового электрода от концентрации ионов меди (1)

После формирования токопроводящего слоя проводят электролитическое осаждение никелевого покрытия на электропроводный подслои. Процесс включает в себя фазы затяжки и наращивания никелевого слоя требуемой толщины. Затяжку проводят путем плавного или последовательного ступенчатого увеличения величины поляризующего тока от нуля до рабочего значения в течение 1-2 часов (рис. 3).

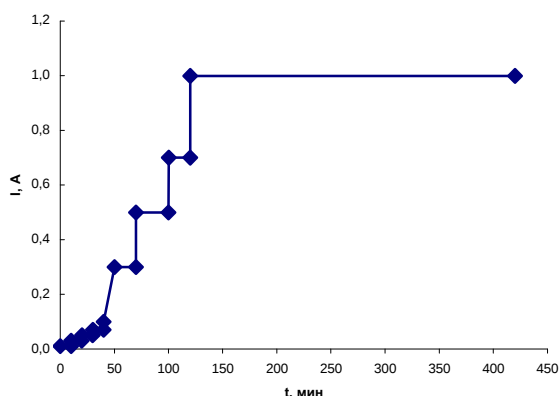


Рис. 3 - Зависимость силы тока от времени затяжки образца

Наращивание основного слоя никеля проводят при максимально возможной плотности тока для данного электролита [6]. Для стандартного сульфатно – хлоридного электролита (электролита Уоттса) никелирования она лежит в пределах 2-5 А/дм². Продолжительность операции зависит от плотности катодного тока и пористости заготовки и составляет 5-8 часов. Электролит никелирования должен постоянно фильтроваться, и имеет следующий состав:

Сульфат никеля семиводный	200-300 г/л.
Хлорид никеля шестиводный	40-60 г/л.
Борная кислота	30-40 г/л.
рН	4-5.
Температура	20-50 °С.

Образец пеноникеля, полученный при токовом режиме, приведенном на рисунке 3, показан на рисунке 4.



Рис. 4 - Образец пеноникеля, полученный гальваническим способом

Масса данного образца после выжигания органической основы составила 7,14 г, что несколько больше расчетного количества осажденного никеля (6,6 г). Это, по-видимому, связано с остаточным количеством углерода в образце. Дальнейшие исследования показали, что при снижении плотности тока, увеличении рН электролита никелирования (в допустимых пределах) и интенсивности его перемешивания выход по току никеля и качество продукта возрастает.

Литература

1. Пеноматериалы (пенометаллы). [Электронный ресурс]. <http://www.ekokataliz.ru/>
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. -Л.:Химия, 1985.-144с.
3. Пат. России 2075556.
4. Ившин Я.В. Взаимное преобразование катодных поляризационных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала // Вестник КГТУ, 2013, Т.16. №8, с.251-253.
5. Дресвянников А.Ф., Ившин Я.В. Методы исследования процессов электроосаждения металлов: справочное издание / Казан. гос. ун-т. –Казань, 2006.- С.194
6. Белявская Н.А. Пористые электроды. СПб.: СПбГТУ, 2001.-135 с.