

# Reducción química del níquel a partir de complejos de citrato por la técnica "electroless"

---

*Adolfo La Rosa Toro G.; Aída Torres R., Angela Medina B. (\*)*

## RESUMEN

*La obtención de películas metálicas de níquel sobre sustratos conductores y no conductores a través de sistemas de reducción química, originalmente llamada "Electroless plating" ofrece enormes ventajas frente al sistema tradicional de electrodeposición. El sistema puede ser aplicado directamente sobre sustratos plásticos, como la resina poliéster, así como sobre metales que no formen par galvánico con la solución.*

*El resultado es la formación de una película de aleación amorfa de níquel-fósforo lograda por reducción autocatalítica controlada de los cationes níquel (II) en la superficie del sustrato previamente activado, para el cual se utiliza como reductor aniones de hipofosfito  $[H_2PO_2]$  en medio acuoso.*

*El recubrimiento sin electricidad (Electroless) es de espesor uniforme sobre todas las áreas de la parte sólida, con independencia de su forma o geometría. Además, en el caso del níquel, el producto es una aleación*

---

(\*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima - Perú.

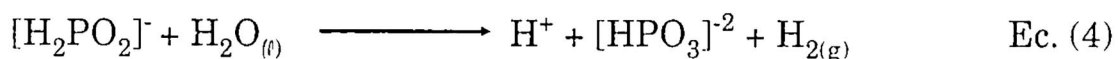
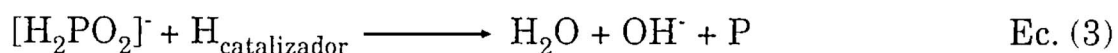
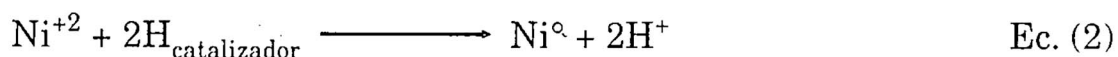
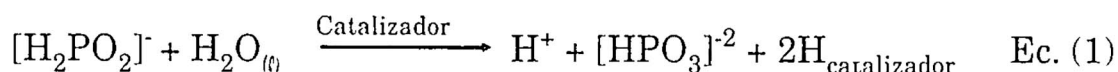
*amorfa del metal con fósforo, exhibiendo usualmente una resistencia más alta a la corrosión y capaz de ser endurecida posteriormente por tratamiento térmico.*

*En la mayoría de los casos el níquel es depositado mediante reducción química con hipofosfito de sodio, pero la técnica no es limitante, otros sistemas pueden usar reductores como hidrazina, borohidruro de sodio, etc. Sin embargo, se ha obtenido mejores resultados comparativos con el hipofosfito debido a su mayor fuerza reductora.*

## Fundamentos del proceso de reducción química de níquel sin corriente “electroless plating nickel”

### Mecanismo de la reacción e implicancias químicas

Muchos mecanismos han sido propuestos para explicar la reacción química que acontece en el proceso. El más aceptado, es el mecanismo que involucra las siguientes ecuaciones:



Las implicancias químicas de las reacciones se pueden resumir en lo siguiente (3):

- En presencia de una superficie catalítica y suficiente energía, los iones hipofosfito, son oxidados a ortofosfito. Una porción del hidrógeno liberado es absorbido en la superficie metálica.
- El catión Ni(II) en la interfase es reducido por el hidrógeno activado.
- Simultáneamente, el hidrógeno absorbido reduce una cantidad pequeña de hipofosfito en la superficie catalítica a las especies (OH)<sup>-</sup>, P y agua.
- Mucho del hipofosfito presente es catalíticamente oxidado a ortofosfito e hidrógeno gaseoso, independientemente de la deposición de níquel y fósforo causando una baja en la eficiencia de la reacción.

## **Composición de la solución y características:**

Las soluciones de electroless níquel contienen:

- a) Una sal proveedora de iones níquel: por ejemplo cloruro de níquel y sulfato de níquel.
- b) Un agente reductor, que proveerá electrones para la reducción del níquel. Por ejemplo: Hipofosfito de sodio, hidrazina, borohidruro de sodio, etc.
- c) Agente acomplejante (quelatante), quien controlará el níquel libre disponible para la reacción. Por ejemplo: citrato de sodio.
- d) Aceleradores, para incrementar la velocidad de deposición metálica.
- e) Inhibidores o estabilizadores ayudan al control de la reducción.

Este recubrimiento se espera uniforme sobre todas las áreas de la parte sólida, con independencia de su forma o geometría; no se observa el efecto de curvas equipotenciales.

Las ventajas que presenta esta técnica son las siguientes (1):

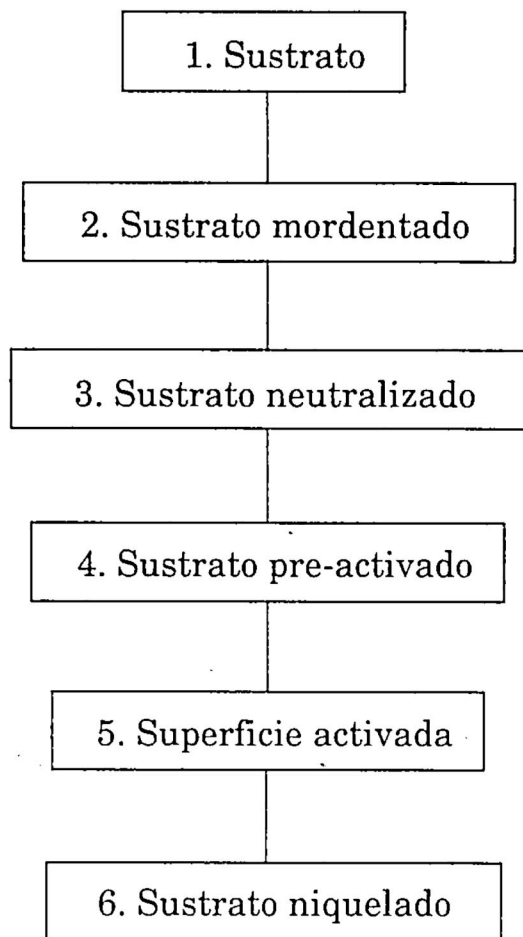
- Buena resistencia a la corrosión y al uso.
- Excelente uniformidad.
- Soldabilidad y brasalidad.
- Bajo costo en mano de obra y equipos.

**Limitaciones:**

- Costo químico alto.
- Quebradizo.
- Baja velocidad de deposición, comparado con el método electrolítico.

## Parte experimental

### Diagrama del procedimiento



### Descripción del procedimiento experimental

#### PREPARACIÓN Y ACTIVACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO

El procedimiento experimental seguido en el laboratorio, para la preparación de la superficie se resume en los siguientes pasos:

#### *Desengrase:*

Las impregnaciones de grasas se removerán por inmersión en una solución alcalina constituida de las siguientes sales:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  25 g/l

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  25 g/l

Temperatura de inmersión: 50-70°C

Tiempo de inmersión: 2 minutos

### *Mordentado:*

Se utiliza ácidos oxidantes los cuales producen microporosidades sobre la superficie, ese paso es esencial en el caso de los plásticos. Los poros aseguran el anclaje del metal depositado sobre el sustrato.

La solución utilizada consiste en:

Ácido sulfúrico 350 g/l

Ácido crómico 180 g/l

Temperatura: 50-70°C

Tiempo de tratamiento: 3-10 min.

Sin embargo en vista del bajo resultado en la adherencia del níquel se optó por efectuar el tratamiento a temperaturas más elevadas, aproximadamente a 95°C.

Las soluciones basadas en ácido crómico son particularmente importantes por ser efectivas en plásticos ABS, pero también polietileno, polipropileno, PVC, poliéster y otros polímeros comunes.

### *Neutralizado:*

Después del mordentado y enjuagado con abundante agua destilada, se debe neutralizar y remover los iones Cr(VI) residuales de la superficie del sustrato por ser este interferente para el tratamiento catalítico subsiguiente, las soluciones utilizadas son típicamente ácidos o básicas diluidas muchas veces, contienen agentes acomplejantes y reductores. La solución empleada fue el bisulfito de sodio al 2%, una segunda prueba se realizó con solución reductora de hipofosfito de sodio, se operó a condiciones ambientales, la bibliografía sin embargo recomienda temperaturas de 40°C por uno o dos minutos.

### *Activación catalítica*

La activación de la superficie se realiza por inmersión del sustrato en solución ácida de cloruro de estaño y paladio, mediante este método es posible "sembrar" partículas discretas de Pd; en este proceso los iones  $\text{Sn}^{2+}$  reducirán a los iones  $\text{Pd}^{2+}$  en forma homogénea en toda la superficie en contacto y en cantidades discretas, sin embargo, frecuentemente se usan complejos de Sn/Pd en soluciones y coloides estabilizados por el exceso de cloruro estannoso.

El proceso de activación se efectuó también con solución de plata amoniacal  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Proporcionando escasos resultados en la deposición de níquel.

La cantidad de iones cloruros en la solución es crítico y debe establecerse un mecanismo de control, durante la inmersión, los coloides Sn/Pd son adsorbidos por la superficie del sustrato, después de enjuagados los núcleos metálicos de Pd, están rodeados por moléculas de hidróxido de estaño hidrolizadas.

Se utilizó soluciones con las siguientes composiciones:

**Solución 1:** Solución de cloruro de estaño (II)

Cloruro de estaño .....	10 g/ℓ
Ácido clorhídrico (12N).....	40 ml/ℓ
Solución de cloruro de paladio....	0,2 g/ℓ

**Solución 2:**

Cloruro de paladio .....	1 g/ℓ
ácido clorhídrico (12N) .....	40 ml/ℓ

*Aceleración*

Con la etapa de activación se requiere una rápida remoción de los hidróxidos de estaño de la superficie para dejar expuestos los núcleos de Pd. Esta etapa denominada aceleración consiste en la inmersión del sustrato previamente activado en HCl diluido al 1%, el ácido reacciona con el hidróxido de estaño insoluble formando estaños solubles y cloruro de estaño. Después de un exhaustivo enjuagado con agua destilada la superficie está libre de sales de estaño. Este tratamiento se efectúa a 50°C por 30-60 seg.

REDUCCIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL (ELECTROLESS)

*Soluciones "electroless" utilizados:*

**Solución 1:**

$\text{NiCl}_2$ .....	30,0 g/ℓ
Citrato de sodio .....	22,5 g/ℓ
Hidrazina.....	5,0 g/ℓ

Trietanolamina.....	20 ml/ℓ
pH .....	10-11
Temperatura.....	90-95°C

### Solución 2:

NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O.....	119 g/ℓ
Hipofosfito sodio .....	106 g/ℓ
Citrato de sodio.....	100 g/ℓ
NaOH .....	Solución saturada
pH .....	8-10
Temperatura .....	40-60°C

### Solución 3:

NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O.....	119 g/ℓ
Hipofosfito sodio.....	106 g/ℓ
Citrato de sodio.....	100 g/ℓ
NaOH.....	Solución saturada
pH.....	8-10
Temperatura.....	40-60°C

### Notas:

- ◉ En la literatura se recomienda, para este baño una temperatura de 25°C, no obstante experimentalmente se observó que el proceso de reducción del níquel es demasiado lento favoreciendo la velocidad a medida que aumentamos la temperatura, el límite es la resistencia a la deformación del sustrato utilizado.
- ◉ Además de las soluciones nombradas se utilizó otros más en el que se utilizó agentes reductores tales como cloruro de estaño y cobre amoniacal, pero en cantidades aproximadas y no se siguió una formulación como en el caso de las anteriores mezclas.

## Resultados

### Pretratamiento de la muestra

Para comprobar el buen tratamiento del sustrato en el proceso de activación, se efectuó electroless de cobre (técnica cuyo mecanismo se conoce mejor por trabajos efectuados con anterioridad) sobre algunas muestras resultando positivo.

## Activación de la superficie

Las primeras pruebas fueron efectuadas activando con solución de plata amoniacal con resultados negativos. La activación con iones de paladio proporcionó depósitos de níquel muy irregulares sobre la superficie.

Las fallas se encuentran zonificadas y generalmente corresponden a lugares con mayor dificultad de activación. La proporción  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  es crítico el cual determina el mejoramiento de la deposición.

## Electroless níquel

### SOLUCIÓN DE NÍQUEL:

Se utilizó soluciones de  $\text{NiSO}_4$  y  $\text{NiCl}_2$ , obteniéndose mejores resultados con  $\text{NiCl}_2$ . Los depósitos de níquel fueron logrados sobre la superficie metálica del alambre de sujeción del sustrato y la zona periférica, evidentemente corresponde a la zona mejor activada.

### AGENTE REDUCTOR:

Se utilizaron los siguientes agentes reductores:

- a) Hidrazina.
- b)  $\text{SnCl}_2$ .
- c) Cobre amoniacal.
- d) Hipofosfito de sodio.

Los mejores resultados fueron obtenidos con hipofosfito de sodio atribuyéndose este hecho a su mayor fuerza reductora.

## Conclusiones:

- El pH de la solución se controló añadiendo NaOH en solución saturada. El pH adecuado se encuentra entre 8-10.
- Las elevadas temperaturas no son recomendables para sustratos como el plástico, por causar deformaciones en la superficie plástica, la gran diferencia del coeficiente de expansión térmica entre el plástico y el baño electroless pueden causar malas adherencias durante el calentamiento, los baños electroless sobre plásticos son formulados a bajas temperaturas típicas de hasta  $50^\circ\text{C}$ .



- La velocidad de descomposición del baño es relativamente lenta comparado con otras soluciones de electroless de cobre, esta característica es de mucha importancia y merece un mayor estudio.
- Es conveniente el uso de hipofosfito de sodio como agente reductor.
- La acción catalítica es muy buena a temperaturas de 60°C. A dicha temperatura se consigue un mejor balance entre la velocidad del depósito homogéneo del metal.
- La activación de la superficie del plástico es crítico para el logro del depósito y corresponde a una proporción exacta entre  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$
- La solución de  $\text{NiCl}_2$  proporcionó mejores resultados que la solución de  $\text{NiSO}_4$ .
- Sobre el metal, se obtienen buenos depósitos de Ni.
- El costo en reactivos químicos es elevado, pues inclusive para volúmenes pequeños se utilizan en grandes cantidades.
- El hipofosfito tiene propiedades reductoras muy fuertes, el exceso ocasionará la precipitación del níquel en forma dispersa, la acción autocatalítica ocasiona la descomposición violenta de la solución.
- Fue probado treitanolamina como acomplejante en forma conjunta con citrato de sodio, pirofosfato de sodio y gluconato de sodio (5). Mientras que en los dos últimos dan productos tensionados, el citrato muestra una mejor calidad de depósito. La habilidad del agente acomplejante de un ácido individual o variedad de grupos de ácidos, puede estar cuantificado por la cantidad de ortofosfito que pueda tener la solución sin precipitación.
- Los agentes acomplejantes pueden tener un efecto pronunciado sobre los depósitos cualitativos, especialmente en el contenido de fósforo, tensión interna y porosidad.

## REFERENCIAS

- (1) **Metals Handbook**. 9 ed. Vol. 5. "Surface cleaning, finishing and coating", 219-242.
- (2) **Gregoire Gutzeit**. "Métodos químicos catalíticos", 520-533.
- (3) **Revista de plásticos modernos**. "Galvanizado electrolítico del nuevo plástico ABS", 809.
- (4) **Diane M. Tramontana**. "Products Finishing directory". New York. 1992, 106-115.
- (5) **Metal Finishing**. Rajagopal, Rajam y Rajagopam S.R. "Electroless nickel deposition from triethanolamina baths". National aeronautical lab. India. Octubre 1990, 41-45.