

УДК 544.65

DOI: 10.15372/ChUR2019180

Электролитическое осаждение и анодное окисление наноструктурированных сплавов железо–никель и железо–кобальт

Н. В. ИВАНОВА¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Н. Н. ИВАНОВ², А. А. ЛОБАНОВ¹, А. А. АНДЯЖКОВА¹¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

E-mail: sayganta@mail.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Получение и исследование физико-химических свойств наноструктурированных систем на основе переходных металлов – одна из актуальных проблем материаловедения в связи с расширяющейся областью их практического применения. Представлены результаты экспериментального исследования процессов потенциостатического осаждения и анодного окисления наноструктурированных бинарных сплавов железо–никель и железо–кобальт в электролитах различной природы с применением стеклоуглерода в качестве подложки. Установлено, что для электролитического получения указанных наноструктурированных систем, свободных от оксидно-гидроксидных примесей, могут быть использованы сульфатные, аммиачно-тарtratные и хлоридные среды. По данным анодной и циклической вольтамперометрии, в процессе осаждения формируются фазы твердых растворов переменных составов, их анодное растворение происходит равномерно. Проведено сравнение скоростей осаждения металлов и предложен подход, позволяющий рассчитать состав электроосажденного наноструктурированного сплава.

Ключевые слова: бинарные системы, железо, никель, кобальт, вольтамперометрия, электроосаждение, анодное окисление

ВВЕДЕНИЕ

В условиях развития технологий синтеза новых материалов одним из перспективных направлений является создание и оптимизация методов электролитического получения наноструктурированных сплавов на основе металлов подгруппы железа [1–3]. Возможность плавного регулирования условий электроосаждения существенно расширяет вариации свойств сплавов по сравнению с таковыми при металлургическом и других способах синтеза. Важная проблема в данной области – исследование процессов совместного разряда ионов металлов, так как при совместном осаждении проявляются многочисленные факторы, осложняющие трак-

товку полученных результатов. Эффекты взаимного влияния одновременно протекающих на катоде реакций выражены в изменении структуры и состава двойного электрического слоя, ингибировании (либо ускорении) процессов восстановления и, как следствие, в значительном усложнении кинетики электрохимических процессов при переходе от индивидуального к совместному восстановлению компонентов [4, 5].

Комплексное рассмотрение электродных процессов, осложненных различными видами взаимодействий, позволяет сформулировать рекомендации для выбора оптимальных условий получения сплавов. Кроме этого, понимание механизмов электродных процессов, протекающих в двух- и многокомпонентных системах,

имеет принципиальное значение при выполнении электрохимического анализа, например, одним из наиболее популярных методов – вольтамперометрическим. Параметры вольтамперограмм (ВА-кривых) окисления полученных наноструктурированных сплавов существенно зависят от взаимного влияния процессов восстановления нескольких металлов и выделения на катоде многофазных осадков. В частности, это проявляется в смещении и/или исчезновении фазовых пиков элементов, формировании дополнительных пиков тока. Как известно, вольтамперометрический метод структурно чувствителен [6, 7], однако существуют определенные сложности в интерпретации полученных данных, в особенности если осаждаемые металлы характеризуются высокой взаимной растворимостью и образуют твердые растворы. Следует учитывать, что при формировании наноструктурированных осадков металлов возможно отклонение физико-химических свойств систем от ожидаемых из-за проявления эффектов наноразмерности [8–12].

Наноструктурированные бинарные системы железо–никель и железо–кобальт важны для получения магнитных нанометаллических материалов, катализаторов, металл-углеродных композитов и конденсаторных устройств на их основе [4, 11–14]. Поэтому требуется детальное исследование электрохимических свойств таких систем. В основном для электрохимического синтеза используются металлические электроды из меди, вольфрама, стали, электролитами выступают сульфатные и хлоридные водные среды с добавками веществ-комплексобразователей для создания оптимальной разницы потенциалов катодного осаждения металлов и веществ, регулирующих кислотность среды [1–4, 15–18]. Однако более предпочтительно использование инертных электродов из углеродных материалов для исключения взаимодействия металлов с материалом подложки и образования нежелательных фаз с третьим металлом. Процессы индивидуального и совместного электровосстановления и электроокисления железа, никеля и кобальта в этих условиях требуют изучения в связи с наличием кристаллизационных затруднений и влиянием побочных процессов образования оксидных и комплексных соединений этих металлов.

Цель работы – изучение особенностей электрохимического поведения наноструктурированных бинарных систем Fe–Ni и Fe–Co вольтамперометрическими методами с использованием стеклогуглеродных электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процессов электроосаждения и анодного окисления наноструктурированных систем Fe–Ni и Fe–Co проводилось методами циклической и инверсионной вольтамперометрии с использованием в трехэлектродном режиме потенциостатов/гальваностатов Parstat 4000 и Versastat 3 (Princeton Applied Research, США), а также полярографа ПУ-1 (Беларусь). Индикаторными и вспомогательными электродами служили стеклогуглеродные цилиндрические, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод в растворе 0.1 М KCl, который помещался в отдельную ячейку при выполнении измерений во всех электролитах, кроме хлоридного. Процесс электролиза проводился при постоянном потенциале –1.6 В, электрорастворение металлов с поверхности индикаторного электрода – при линейно изменяющемся потенциале ($v = 100$ мВ/с). Подготовка стеклогуглеродных электродов к работе осуществлялась путем механической шлифовки на суспензии Al_2O_3 и травления в разбавленном растворе H_2SO_4 .

Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода и реактивы квалификации “ос. ч.” и “х. ч.”. Для получения электролитических осадков Fe–Ni применяли электролиты различных типов: сульфатный – 0.1 М $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (pH 2.0); хлоридный – 0.5 М $NaCl + HCl$ (pH 1); аммиачно-тарtratный – 0.1 М $C_4H_6O_6 + NH_4OH$ (pH 9.0); боратный буферный – $Na_2B_4O_7 + HCl$ (pH 9.2); фторидный – 0.1 М NaF (pH 9); с добавками растворов $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, приготовленных из государственных стандартных образцов (ГСО) ионов металлов. Диапазон концентраций ионов металлов $c(Me^{n+})$ составлял $(1–20) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Измерение кислотности растворов проводилось с помощью pH-метра/иономера “Экотест 2000” (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бинарная система железо–никель

В варианте индивидуального электроосаждения для всех указанных в табл. 1 электролитов (за исключением боратного буферного) зарегистрированы пики окисления как никеля, так и железа. Значения силы тока пиков окисления I_p зависят от содержания ионов металлов в электролизере. Побочные сигналы на ВА-кривых отсутствуют. Это свидетельствует о том,

ТАБЛИЦА 1

Потенциалы пиков окисления металлов E_p в различных фоновых электролитах, мВ

Металл	Боратный буферный	Сульфатный	Аммиачно-тарtratный	Тетрафторборатный
Железо	-270	-360	-510	-850
Никель	-	+170	-240	-290

Примечание. Прочерк – пик не зарегистрирован.

что в указанных условиях существует возможность получения наноструктурированных сплавов Fe–Ni, свободных от окисидно-гидроксидных соединений.

В табл. 1 представлены значения потенциалов пиков окисления E_p железа и никеля в различных электролитах. Видно, что области протекания анодных процессов связаны с константами устойчивости комплексных ионов [19], существующих в анализируемой среде. Например, устойчивость комплексных ионов железа (III) возрастает в ряду ионов-лигандов: сульфат < тарtrat < фторид. В хорошем соответствии с этим находятся потенциалы пиков, которые изменяются от –360 до –850 мВ.

В сульфатном электролите величины токов пиков окисления железа и никеля линейно связаны с концентрациями соответствующих ионов $c(Me^{n+})$ в растворе (рис. 1, а). Из сравнения абсолютных значений площадей пиков в единицах количества электричества Q , а также углов наклонов зависимостей $Q = f(c)$ следует вывод

о равенстве скоростей электроосаждения металлов.

В аммиачно-тарtratном электролите линейность зависимости $Q = f(c)$ наблюдается только для никеля, в случае осаждения железа отмечено ускорение процесса при увеличении $c(Fe^{3+})$ в электролизере (см. рис. 1, б). Скорости осаждения металлов существенно различаются, что при совместной кристаллизации будет приводить к отклонению соотношения концентраций металлов на поверхности электрода от такового в растворе и потребует корректировки условий осаждения для получения сплава определенного состава.

При проведении совместного электроосаждения железа и никеля установлено, что в сульфатном, аммиачно-тарtratном и фторидном электролитах на анодных ВА-кривых наблюдается ряд общих явлений: формирование единственного пика окисления, сила тока и потенциал которого зависят от соотношения концентраций металлов (см. рис. 1, 2).

Отмечено закономерное изменение потенциала суммарного пика при варьировании соотношения $c(Fe^{3+})/c(Ni^{2+})$. При этом направление изменения потенциала пика окисления определяется электрохимическими свойствами металлов: если вводится более “активный” металл (железо) – величина E понижается, если более “инертный” (никель) – повышается (рис. 3). Согласно фазовой диаграмме [20], железо и никель при сплавлении образуют твердые растворы в широком

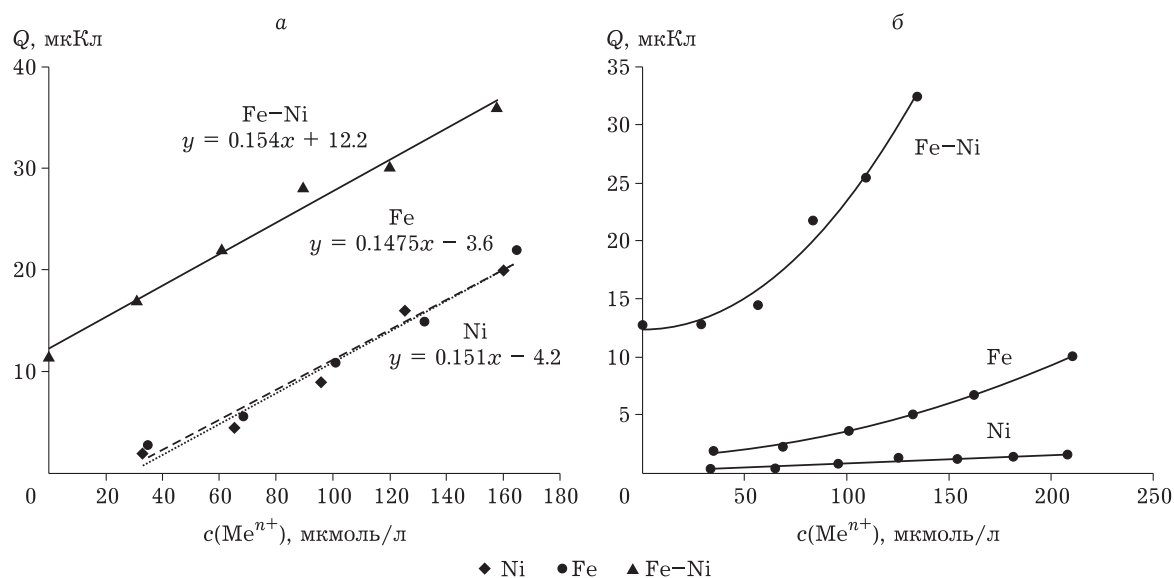


Рис. 1. Зависимости токов пиков окисления в единицах количества электричества Q для Fe, Ni и системы Fe–Ni от концентрации ионов металлов в сульфатном (а) и аммиачно-тарtratном электролитах (б). В системе Fe–Ni $c(Fe^{3+})$, 10^{-4} моль/л: 1,3 (а), 3 (б).

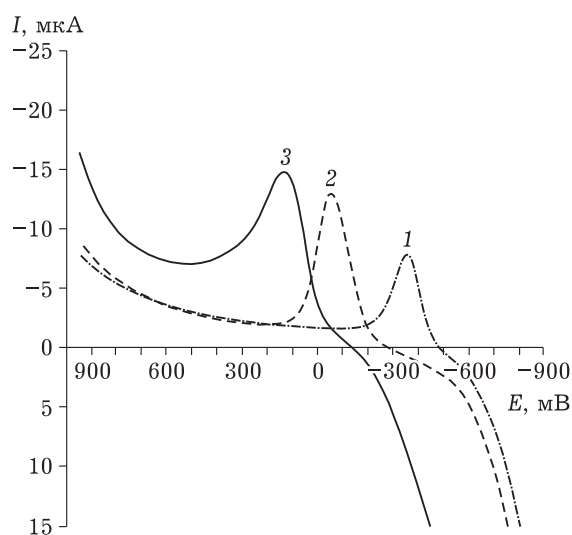


Рис. 2. Анодные ВА-кривые окисления наноструктурированных осадков Fe и бинарной системы Fe-Ni, осажденных из сульфатного электролита; $c(\text{Fe}^{3+}) = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{Ni}^{2+})$, 10^{-5} моль/л: 0 (1), 6 (2); 9 (3).

диапазоне концентраций, поэтому изменения, наблюдаемые на ВА-кривых, можно интерпретировать как переход от фаз “чистых” железа и никеля к фазе твердого раствора переменного состава. Следует отметить, что единственный пик на ВА-кривых для наноструктурированных систем свидетельствует в пользу того, что анодное окисление происходит по механизму равномерного растворения фазы твердого раствора, что подразумевает одновременный переход в раствор обоих компонентов бинарной системы.

Результаты исследования электрохимического поведения бинарной системы Fe-Ni в растворе тетрафторбората натрия на качественном уровне соответствуют основным результатам, полученным в сульфатном и аммиачно-тарtratном электролитах: наблюдается изменение потенциала пика и рост его абсолютной величины при варьировании соотношения концентраций ионов металлов. К проблемам в данном случае следует отнести плохую сходимость параметров пиков, что, по-видимому, связано с изменением состава фонового электролита вследствие его гидролиза.

В условиях совместного электроосаждения Fe и Ni из сульфатного электролита сохраняется линейность зависимостей I и Q от концентрации ионов металлов (см. рис. 1, а). Сравнивая углы их наклонов можно сделать вывод о том, что взаимное влияние параллельно протекающих процессов для никеля и железа отсутствует, вероятнее всего, из-за практического ра-

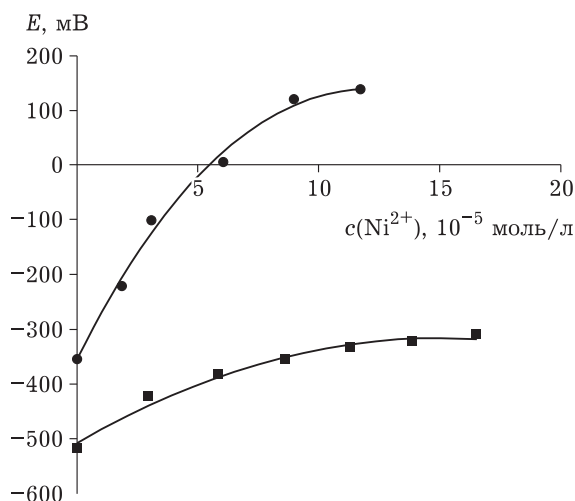


Рис. 3. Зависимости потенциалов пиков окисления в бинарной системе Fe-Ni от концентрации ионов никеля в сульфатном (1) и аммиачно-тарtratном (2) электролитах; $c(\text{Fe}^{3+}) = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

венства скоростей осаждения металлов. Кроме того, исключается так называемый индукционный период, необходимый для образования центров кристаллизации на поверхности электрода. Обратный эффект наблюдается в растворе $0.1 \text{ M } \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{NH}_4\text{OH}$: зависимости, полученные для двойной системы, имеют существенно иные параметры (см. рис. 1, б).

Равенство скоростей осаждения железа и никеля в сульфатном электролите в предположении о равномерном анодном окислении позволяет определить содержание каждого металла в двойной фазе. В результате расчетов, построена

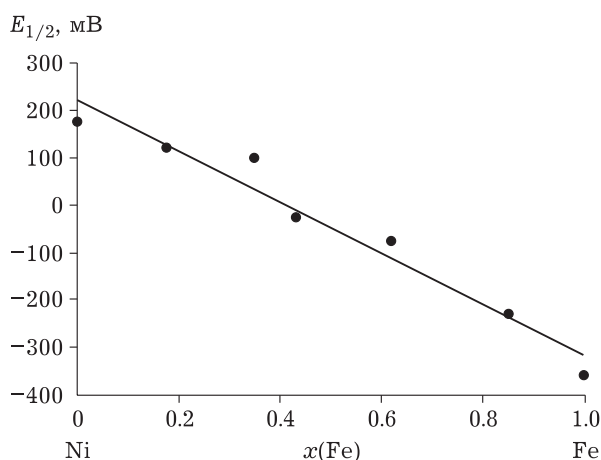


Рис. 4. Зависимость потенциала полупика окисления бинарного сплава Fe-Ni от молярной доли Fe в электролитической наноструктурированной системе Fe-Ni, осажденной из сульфатного электролита.

зависимость потенциала полупика $E_{1/2}$, мВ (как величины, слабо зависящей от концентрации) от молярной доли металла $x(\text{Me})$ (рис. 4).

Видно, что потенциал полупика равномерного окисления бинарного сплава Fe–Ni связан с молярными долями компонентов зависимостью, близкой к линейной, а это находится в рамках теоретических представлений о влиянии состава на энергию образования сплава [6]. Полученная зависимость может быть использована для определения состава наноструктурированных сплавов Fe–Ni и расчета термодинамических параметров для подобных систем. Для аммиачно-тарtratного электролита указанную процедуру вычисления вкладов каждого металла в суммарный пик произвести затруднительно, так как отсутствует информация о парциальных скоростях осаждения металлов при заданных соотношениях концентраций их ионов в электролите.

Бинарная система железо–кобальт

Исследование электрохимического поведения бинарной системы Fe–Co проводили в сульфатном, фторидном и хлоридном электролитах. Осаждение из фторидного электролита привело к образованию многокомпонентного осадка, включающего, по данным анодной вольтамперометрии, ряд кислородсодержащих соединений

кобальта и железа. Зарегистрирована сложная картина анодного окисления, помимо пиков окисления металлической фазы на циклических ВА-кривых наблюдались дополнительные пики, величины силы тока которых зависели от концентрации ионов металлов.

В сульфатном и хлоридном электролитах побочных процессов не наблюдалось. Пики окисления железа и кобальта при индивидуальном электроосаждении зарегистрированы при -420 и -10 мВ в сульфатном электролите соответственно и при -270 и -90 мВ в хлоридном электролите соответственно. Видно, что использование хлоридного электролита позволяет существенно сблизить потенциалы окислительно-восстановительных процессов. Сопоставление $I_{\text{п}}$ окисления металлов позволяет заключить, что и в сульфатном, и в хлоридном электролитах скорость осаждения железа практически в два раза превышает скорость осаждения кобальта (например, в сульфатном электролите $I_{\text{п}} = 5.0c(\text{Co}^{2+}) - 4.1$, $I_{\text{п}} = 8.8c(\text{Fe}^{3+}) - 12$, а в хлоридном – при равных концентрациях соотношение $I_{\text{п}}(\text{Co})/I_{\text{п}}(\text{Fe}) = 45 : 84$).

Характерной особенностью пика окисления кобальта в сульфатной среде является изменение его формы и значительное смещение $E_{\text{п}}$ в область отрицательных значений при увеличении $c(\text{Co}^{2+})$. Этот факт можно объяснить снижением энергии активации анодного процесса в

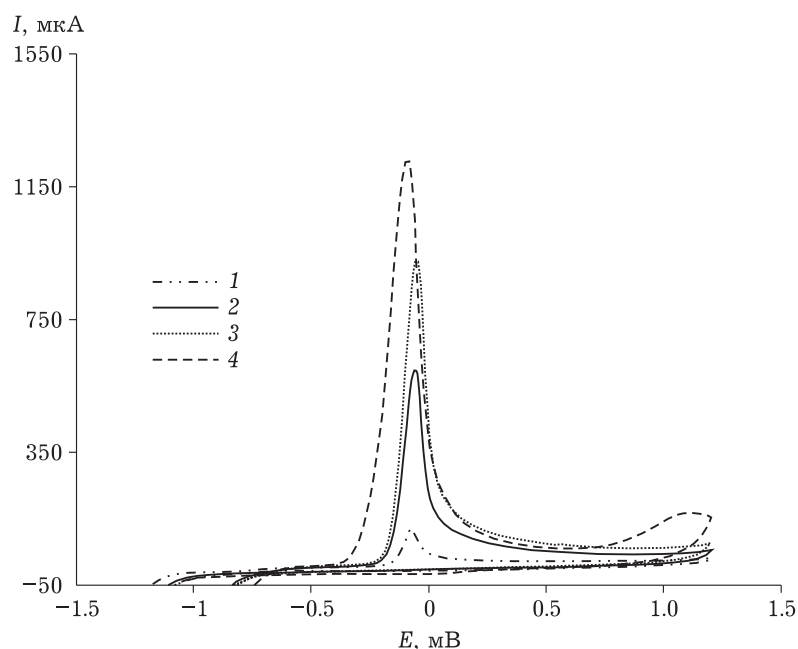


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые, полученные для наноструктурированной бинарной системы Fe–Co в хлоридном электролите. $c(\text{Co}^{2+})$, 10^{-4} моль/л: 2 (1), 3 (2), 4 (3, 4); $c(\text{Fe}^{3+})$, 10^{-4} моль/л: 0 (1–3), 4 (4).

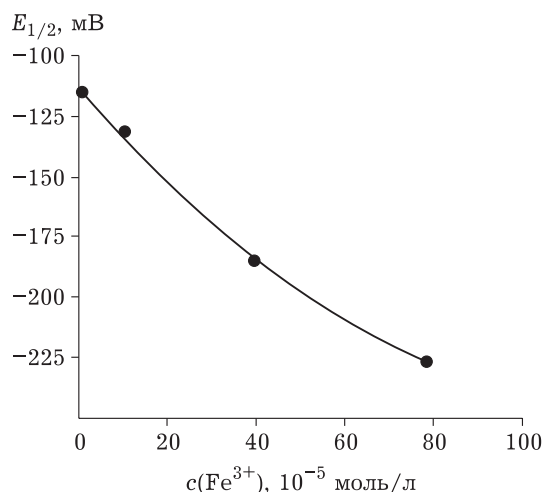


Рис. 6. Зависимость потенциала полупика окисления бинарного сплава Fe–Co от концентрации ионов железа, $c(\text{Co}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

результате модификации поверхности электрода в условиях последовательной регистрации ВА-кривых. Для хлоридного электролита побочных явлений не отмечено.

Электрохимическое поведение бинарной системы Fe–Co полностью аналогично таковому для системы Fe–Ni: повышение $c(\text{Fe}^{3+})$ также ведет к росту и закономерному смещению исходного пика окисления к меньшим значениям потенциалов (рис. 5, 6). При повышении содержания кобальта E_p увеличивается, что объясняется образованием твердого раствора Fe–Co. Последнее согласуется с данными работы [21], полученными для наноструктурированных порошков Fe–Co. Единственный пик тока на вольт-амперограммах свидетельствует в пользу того, что анодное растворение фазы твердого раствора в сульфатной и хлоридной средах происходит равномерно.

Необходимо отметить, что при некотором соотношении концентраций компонентов, зависящем от исходных концентраций осаждаемых металлов, система Fe–Co перестает быть однофазной и переходит к двухфазному варианту. При этом регистрируется дополнительный, более электроотрицательный пик тока. Потенциал дополнительного пика практически равен потенциалу пика окисления железа. Вероятно, в условиях эксперимента реализуется возможность сосуществования бинарной фазы твердого раствора железо–кобальт и индивидуальной фазы “чистого” железа (учитывая высокую взаимную растворимость компонентов, скорее всего, осуществляется послойное осаждение различных по

составу фаз). По-видимому, вследствие этого зависимости тока суммарного пика от концентрации ионов металлов отклоняются от линейных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности электрохимического поведения наноструктурированных бинарных систем железо–никель и железо–кобальт в электролитах различной природы. Показано, что при совместном электроосаждении закономерности анодного окисления рассмотренных систем не зависят от типа электролита и имеют ряд общих черт, проявляющихся в изменении потенциала пика окисления и в закономерном росте величины анодного пика при варьировании соотношения концентраций компонентов, что является признаком образования твердого раствора переменного состава. Анодное окисление электролитических фаз происходит равномерно, т. е. оба компонента одновременно переходят в раствор. Для электроосаждения наноструктурированных сплавов Fe–Ni и Fe–Co, свободных от оксидно-гидроксидных примесей, рекомендуется использование сульфатного, аммиачно-тарtratного и хлоридного электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Torabinejad V., Aliofkhaezrai M., Assareh S., Allahyarzadeh M. H., Rouhaghdam S. A. Electrodeposition of Ni–Fe alloys, composites and compounds // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 691. P. 841–859.
- 2 Solmaz R., Kardaş G. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 3726–3734.
- 3 Supu L., Zhou D. B. Preparation and electrochemical performance of Co–Fe/C for bi-functional air electrode // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161, No. 1. P. 23–27.
- 4 Ivanova N., Ivanova E., Lobanov A., Mikhailik T., Pugachev V., Zakharov Yu., Valnyukova A. The electrochemical behavior of nanostructured binary systems based on transition metals // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 525, No. 1, 012019.
- 5 Ivanova N. V., Kubylnskaya A. A., Zakharov Yu. A. Electrodeposition and electrooxidation of bimetallic systems Co–Ni and Cu–Ni // *Eurasian Chem. Tech. J.* 2015. Vol. 17, No. 3. P. 181–186.
- 6 Ivanova N. The electrochemistry of intermetallic compounds: A mini-review // *Electrochem. Commun.* 2017. Vol. 80. P. 48–54.
- 7 Brainina Kh., Neyman E. *Electroanalytical stripping methods*, NY: Wiley, 1993. 320 p.
- 8 Brainina Kh. Z., Galperin L. G., Vikulova E. V., Galperin A. L. The effect of the system polydispersity on voltammograms of nanoparticles electrooxidation // *J. Solid State Electrochem.* 2013. Vol. 17. P. 43–53.

- 9 Brainina Kh. Z., Galperin L. G., Vikulova E. V. Electrochemistry of metal nanoparticles: the effect of substrate // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 2357–2363.
- 10 Grubač Z., Petrović Ž., Katić J., Metikoš-Huković M., Babić R. The electrochemical behaviour of nanocrystalline nickel: A comparison with polycrystalline nickel under the same experimental condition // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 645, No. 2. P. 7–93.
- 11 Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Ovcharenko V. I., Dativ K. A., Popova A. N., Bogomyakov A. S. Phase composition and magnetic properties of nanostructured Fe-Co-Ni powders // *Phys. Status Solidi B.* 2018. Vol. 255, No. 3. P. 1700–1758.
- 12 Popova A. N., Zaharov Yu. A., Pugachev V. M. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys // *Mater. Lett.* 2012. Vol. 74. P. 173–175.
- 13 Lu W., Guo X., Luo Y., Li Q., Zhu R., Pang H. Core-shell materials for advanced batteries // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 355. P. 208–237.
- 14 Kishimoto M., Latiff H., Kita E., Yanagihara H. Morphology and magnetic properties of FeCo particles synthesized with different compositions of Co and Fe through co-precipitation, flux treatment, and reduction // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 476. P. 229–233.
- 15 Bai A., Hu C. C. Iron-cobalt and iron-cobalt-nickel nanowires deposited by means of cyclic voltammetry and pulse-reverse electroplating // *Electrochem. Commun.* 2003. Vol. 5. P. 78–82.
- 16 Hu C. C., Bai A. The Inhibition of anomalous codeposition of iron-group alloys using cyclic voltammetry // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, No. 11. P. 615–622.
- 17 Jović V. D., Jović B. M., Pavlović M. G. Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy powders // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 5468–5477.
- 18 Popov B. N., Ken-Ming Y., White R. E. Galvanostatic pulse and pulse reverse plating of nickel-iron alloys from electrolytes containing organic compounds on a rotating disk electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140, No. 5. P. 1321–1330.
- 19 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 346 с.
- 20 Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Материаловедение, 2000. 1024 с.
- 21 Popova A., Zaharov Yu., Pugachev V. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys // *Mater. Lett.* 2012. Vol. 74. P. 173–175.