

УДК 544.65

DOI: 10.15372/ChUR20170606

Электрохимические процессы в наноструктурированных системах на основе никеля и кадмия

Н. В. ИВАНОВА¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Т. И. ПАЛАШКОВА¹, А. А. ВОРОПАЙ²

¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zaharov@kemsu.ru

²Институт углекислотной и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углекислоты Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

(Поступила 01.10.17)

Аннотация

Исследованы закономерности электроосаждения и электроокисления наноструктурированных моно- и биметаллических систем на основе никеля и кадмия в сульфатном и аммиачном буферном электролите при использовании стеклотуголерода в качестве инертной подложки для осаждения. Методом анодной вольтамперометрии показано образование нанометаллических осадков, обладающих сложным фазовым составом, электроокисление которых сопровождается формированием серии пиков на вольтамперных кривых. Установлены условия электрохимического синтеза наноструктурированных электролитических систем на основе никеля и кадмия.

Ключевые слова: бинарные системы, никель, кадмий, вольтамперометрия, электроосаждение, анодное окисление

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к электрохимии наноразмерных биметаллических систем обусловлен следующими факторами. Во-первых, электрохимические методы эффективны при получении таких систем, поскольку варьирование потенциала/тока и состава электролита позволяет управлять относительными скоростями осаждения металлов и, соответственно, формировать электролитические осадки различных составов и структурных типов [1]. Во-вторых, электрохимические методы анализа, в частности, вольтамперометрия, позволяют устанавливать как элементный, так и фазовый составы нанообъектов и способны конкури-

ровать в этом плане с известными методами исследования структуры вещества. В последнее время растет актуальность исследований в области получения и анализа биметаллических наноструктурированных систем на основе переходных металлов подгруппы железа, в частности системы “никель – кадмий”. Двухкомпонентные системы переходных металлов обладают выраженными магнитными и каталитическими свойствами, а наноструктурированные материалы этого класса рассматриваются в числе наиболее перспективных для практического применения.

Электролитический метод получения наноструктурированных биметаллических систем

обладает рядом преимуществ перед другими методами синтеза, однако в процессе электрохимического осаждения нескольких металлов на поверхности электрода могут формироваться сложные многокомпонентные осадки, которые наряду с отдельными элементами могут содержать продукты их взаимодействия: твердые растворы и интерметаллические соединения. Изучение особенностей фазового состава таких систем и возможностей регулирования их свойств при варьировании условий синтеза необходимо проводить в режиме *in situ* методом, способным детектировать исследуемые фазы с чувствительностью на уровне наногаммовых количеств [1]. Одним из наиболее удобных и информативных методов анализа наноразмерных материалов, в том числе тонких металлических пленок, является вольтамперометрия с использованием твердых инертных электродов.

Рассматриваемая в качестве модельной система Ni–Cd является предметом фундаментальных исследований, связанных с выяснением механизмов образования наноразмерных интерметаллических фаз [2–4] при химическом и электролитическом синтезе и их стабильности.

Ранее при исследовании процессов осаждения и анодного окисления бинарной системы никель–кадмий использовали кислые электролиты, содержащие борную кислоту и цитрат-ионы [4, 5]. Однако сложный состав среды осаждения затрудняет интерпретацию результатов, получаемых электрохимическими методами, поскольку пики окисления никеля имеют сложную, изменяющуюся при увеличении концентрации форму, и требует замены электролита перед анодным растворением. Для исключения указанных проблем необходим поиск оптимальных составов электролитов, позволяющих эффективно проводить электрохимические процессы.

Цель данной работы – изучение процессов электролитического формирования и анодного окисления наноструктурированных осадков никель–кадмий в сернокислом и аммиачном буферном электролите методом анодной вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили с использованием полярографа универсаль-

ного ПУ-1 и потенциостата/гальваностата Versastat 3, в трехэлектродной ячейке с индикаторным и вспомогательным стеклоуглеродными электродами и хлоридсеребряным электродом сравнения в растворе 0.1 М КСl, который помещался в отдельную ячейку. Потенциостатическое осаждение бинарных нанометаллических систем проводили при потенциале -1.6 В, в условиях постоянного перемешивания. Составы электролитов осаждения: аммиачный буферный – 0.1 М NH_4Cl + 0.1 М NH_4OH (рН 9.8), и сульфатный – 0.1 М Na_2SO_4 + H_2SO_4 (рН 1.5, 2.1, 3.0). Ионы кадмия и никеля вводились в электролиты в виде сернокислых солей. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода и реактивы квалификации “ос. ч.” и “х. ч.”. Исследование процессов окисления полученных осадков выполняли методом анодной инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала ($v = 100$ мВ/с). Измерение величины рН растворов производилось с помощью рН-метра/иономера “Экотест 2000”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электроосаждение монометаллических фаз никеля и кадмия

Основным фактором, влияющим на электрохимическое поведение металла, является тип фонового электролита. Для проведения электролитического осаждения и последующего вольтамперометрического анализа осадков двойных систем необходимо определить условия формирования аналитических сигналов присутствующих в осадке фаз, в первую очередь фаз индивидуальных металлов. Наибольшие затруднения возникают при выборе величины рН электролита для осаждения никеля, так как этот металл катализирует процесс выделения водорода, вследствие чего происходит локальное подщелачивание среды и на поверхности электрода образуется пассивирующий слой гидроксида никеля [6, 7]. Так, в сульфатном электролите с рН 3 процесс электроосаждения в силу указанных причин затруднен, и зарегистрировать анодный пик никеля не удастся. Установлено, что для предотвращения этих явлений необходимо использовать сульфатный электролит с более

ТАБЛИЦА 1

Параметры пиков окисления никеля и кадмия в различных электролитах

Фоновый электролит	Потенциал пика, мВ		Уравнение зависимости $I_{\text{пика}} = f(c_{\text{Me}})$	
	Никель	Кадмий	Никель	Кадмий
0.1 М Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ , pH 1.5	-110	-720	$I = 6.3 \cdot 10^3 c$	$I = 1.0 \cdot 10^6 c$
0.1 М Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ , pH 2.1	-110	-720	$I = 6.5 \cdot 10^3 c$	$I = 1.1 \cdot 10^6 c$
0.1 М NH ₄ Cl + 0.1 М NH ₄ OH, pH 9.8	-420	-820	$I = 8.0 \cdot 10^5 c$	$I = 1.2 \cdot 10^6 c$

низкими значениями pH. При pH 2.1 и pH 1.5 процесс электроосаждения происходит эффективно, пик окисления никеля при потенциале -110 мВ линейно возрастает при увеличении концентрации ионов никеля в растворе (табл. 1). В обоих случаях наблюдается линейная зависимость силы тока пика от концентрации. По данным анодной вольтамперометрии, в аммиачном буферном электролите электроосаждение никеля протекает с гораздо большей скоростью (приблизительно на два порядка), пик окисления фазы металла существенно смещается в отрицательную область потенциалов, что свидетельствует об участии в электродном процессе аммиачных комплексов никеля.

Аналитический сигнал кадмия в аммиачном и сульфатном электролитах представлен узким пиком в области более отрицательных потенциалов относительно пика никеля, количество металлического осадка на поверхности электрода линейно связано с концентрацией ионов кадмия. Примечательно, что скорость электроосаждения кадмия практически не зависит от природы электролита. Потенциал пика окисления при переходе от сульфатной к аммиачной среде понижается всего на 100 мВ (см. табл. 1) вследствие того, что константа устойчивости аммиачных комплексов кадмия меньше на четыре порядка, чем константа комплексов никеля.

Концентрационные пределы сохранения линейности зависимостей $I_{\text{пика}} = f(c_{\text{Me}})$ для ионов кадмия в сульфатном и аммиачном буферном электролитах составляют $(0.2-50) \cdot 10^{-5}$ и $(0.8-20) \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно, для ионов никеля - $(1.3-14) \cdot 10^{-4}$ и $(1.2-16) \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно. Следовательно, наноструктурированные электролитические осадки никеля и кадмия, а также двойную систему можно получать, используя оба указанных электролита, с учетом различий в скоростях осаждения этих металлов.

Электроосаждение бинарной системы кадмий-никель

Для оценки влияния последовательности осаждения на электрохимическое поведение бинарной системы кадмий-никель эксперименты выполняли в двух вариантах введения ионов металлов в анализируемую систему: Cd→Ni и Ni→Cd.

Сульфатный электролит

В варианте Cd→Ni предварительно осуществлялось электронакопление кадмия на поверхности электрода и регистрировалась кривая анодного окисления кадмия. С увеличением содержания ионов никеля в растворе наблюдается уменьшение пика кадмия (рис. 1), формирование и рост двух дополнительных пиков (-500 и -310 мВ). Пик никеля появля-

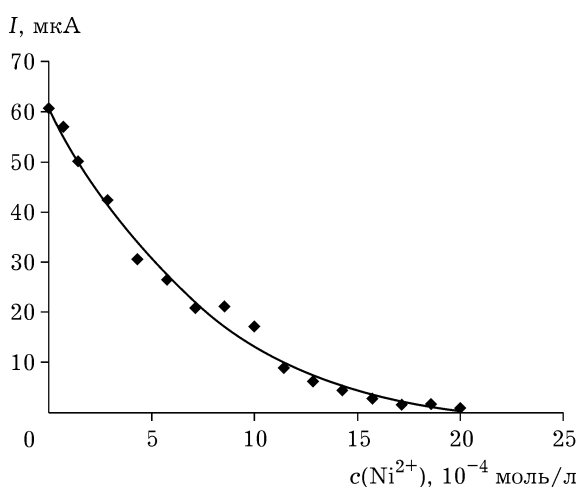


Рис. 1. Зависимость силы тока пика кадмия от концентрации ионов никеля в р-ре 0.1 М Na₂SO₄ (pH 1.5), $c(\text{Cd}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

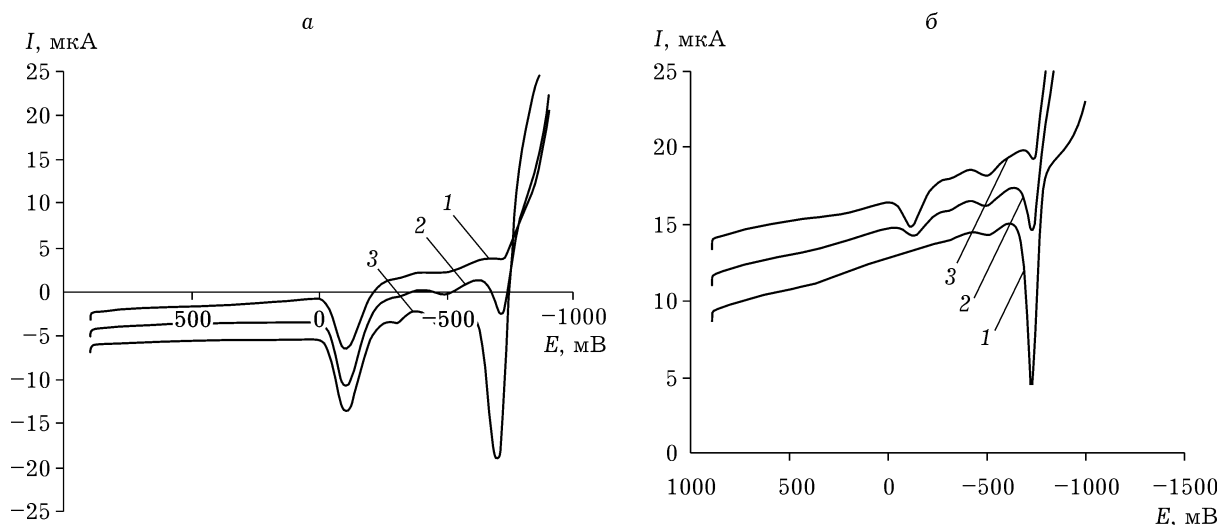


Рис. 2. Вольтамперные кривые окисления бинарной системы Cd–Ni в 0.1 M Na₂SO₄ (pH 1.5): а – Ni→Cd ($c(\text{Ni}^{2+}) = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{Cd}^{2+}), 10^{-5}$ моль/л: 2 (1), 4 (2), 7 (3)); б – Cd→Ni ($c(\text{Cd}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{Ni}^{2+}), 10^{-4}$ моль/л: 0.7 (1), 2.5 (2), 5 (3)).

ется при потенциале -110 мВ, начиная с концентрации 0.2 ммоль/л (рис. 2). Согласно фазовой диаграмме системы Cd–Ni [8], при совместном осаждении этих металлов возможно образование интерметаллических соединений состава Cd₅Ni и CdNi, поэтому дополнительные пики, скорее всего, относятся к окислению кадмия из сплава, который включает указанные структурные элементы и образуется на поверхности электрода.

Следует отметить, что в этом варианте осаждения токи дополнительных пиков практически не зависят от концентрации ионов никеля. Аналогичная картина наблюдалась при двукратном увеличении начальной концентрации ионов кадмия.

При изменении последовательности осаждения металлов (вариант Ni→Cd) добавление ионов кадмия в раствор не приводит к изменению параметров аналитического сигнала никеля. На вольтамперных кривых формируются пик кадмия и два дополнительных пика в той же области потенциалов, что и в предыдущем варианте осаждения, т. е. фазовый состав осадка, образующегося на поверхности электрода, остается тем же. Эксперимент проведен при двух исходных концентрациях ионов никеля в растворе. В отличие от варианта Cd→Ni токи дополнительных пиков, со-

ответствующих бинарным фазам, линейно возрастают с увеличением концентрации ионов кадмия в растворе. Основные параметры пиков при разной начальной концентрации никеля представлены в табл. 2. Видно, что при введении ионов никеля пик кадмия смещается в положительную область потенциалов, что указывает на образование бинарной фазы на основе кадмия с переменным составом. Кроме того, в присутствии ионов никеля в анализируемой системе зависимость “ток пика кадмия – концентрация ионов кадмия” в значительной степени отклоняется от прямолинейной (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Зависимость параметров пиков кадмия (I_{Cd}) и дополнительных пиков (I) на вольтамперных кривых окисления осадков Ni→Cd от концентрации ионов никеля

$c(\text{Ni}^{2+}), 10^{-3}$ моль/л	Уравнение зависимости	$E_{\text{пика}}, \text{мВ}$
0	$I_{\text{Cd}} = 1.0 \cdot 10^6 c$	-720
1.5	$I_{\text{Cd}} = 4.59 \cdot 10^5 c - 14$	-705
	$I = 5.11 \cdot 10^4 c - 1.7$	-490
	$I = 2.58 \cdot 10^4 c - 0.4$	-310
5.7	$I_{\text{Cd}} = 5.76 \cdot 10^5 c - 25$	-690
	$I = 4.12 \cdot 10^4 c - 0.7$	-490
	$I = 2.58 \cdot 10^4 c - 0.1$	-310

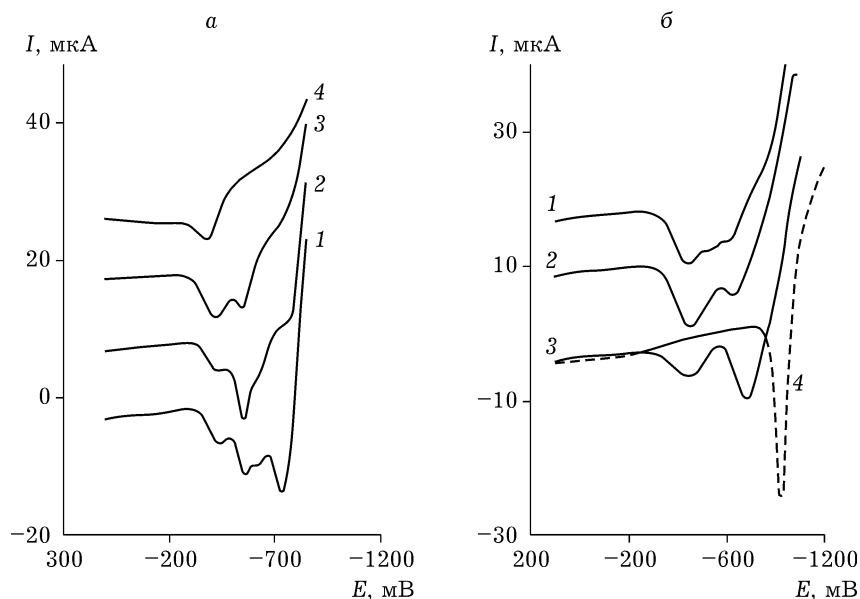


Рис. 3. Вольтамперные кривые окисления электролитического осадка Cd-Ni в р-р 0.1 M NH₄Cl + NH₄OH в вариантах осаждения Ni→Cd (а) и Cd→Ni (б), $c_{\text{исх}}(\text{Ni}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Соотношения концентраций ионов металлов Ni/Cd в электролите: а - 1 : 1 (1), 3 : 2 (2), 5 : 1 (3), Ni (4); б - 3 : 1 (1), 1 : 1 (2), 1 : 2 (3), Cd (4).

Это характерно для пика более активного компонента и связано с тем, что первоначально на поверхности электрода образуются более термодинамически выгодные двойные фазы, а только затем фазы кадмия.

Таким образом, на качественную картину анодного окисления последовательность осаждения не влияет. Но для изучения природы дополнительных пиков, отвечающих окислению сплава кадмий-никель, целесообразно выбрать вариант Ni → Cd, где можно зарегистрировать воспроизводимые сигналы всех металлических фаз, образующихся на поверхности электрода, и наблюдать закономерные изменения их величин.

Аммиачный буферный электролит

Электронакопление бинарных осадков также проводилось в двух вариантах предварительного введения компонентов. В отличие от сульфатного электролита общая картина анодного окисления в аммиачный буферный раствор имеет гораздо более сложный вид: помимо фазовых пиков металлов наблюдается серия перекрывающихся дополнительных пиков, что свидетельствует в пользу образования максимум четырех различных по со-

ставу бинарных фаз (рис. 3). При этом только одна из них имеет постоянный состав в области, более “богатой” никелем ($E_{\text{п}} = -460$ мВ). По-видимому, это фаза твердого раствора Ni_xCd_y, где предельное значение *y* не превышает 7 мол. %, исходя из данных для порошковых систем аналогичного состава [2, 3]. В некоторых случаях удается наблюдать стабилизацию пика при -620 мВ, но только в относительно небольшой области соотношений концентраций ионов никеля и кадмия. Остальные пики при изменении соотношения $c(\text{Cd}^{2+})/c(\text{Ni})$ изменяют свой потенциал (табл. 3).

Фаза кадмия исчезает с поверхности электрода даже при очень малых содержаниях ионов никеля в электролизере, т. е. взаимное влияние компонентов бинарной системы выражено в большей степени в аммиачном электролите, чем в сульфатном. Как видно из данных рис. 3, последовательность введения компонентов оказывает существенное влияние на результат электроосаждения, а именно на качественный и количественный фазовый состав осадка. Параметры пиков окисления бинарной системы никель-кадмий приведены в табл. 3.

Анодные пики на вольтамперной кривой в значительной степени перекрываются, поэто-

ТАБЛИЦА 3

Потенциалы дополнительных пиков окисления для электролитической системы Ni–Cd, аммиачный буферный электролит (для Ni $c(\text{Ni}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $I = 8.8$ мкА, $E = -373$ мВ)

$c(\text{Cd}^{2+}), 10^{-5}$ моль/л	$E_1, \text{мВ}$	$E_2, \text{мВ}$	$E_3, \text{мВ}$	$E_4, \text{мВ}$
1	-420	–	–	–
2	-426	-545	–	–
3	-430	-550	–	–
5	-440	-555	-620	-730
7	-450	-560	-620	-720
8	-440	–	–	-700
9	-450	–	–	-690

Примечание. Прочерк означает отсутствие пика.

му измерение максимальной силы тока для каждого из них не проводилось. Наиболее корректно в данном случае измерять общую площадь под всеми пиками. Соответствующая зависимость для варианта Ni→Cd представлена на рис. 4. Видно, что накопление бинарного осадка происходит нелинейно.

Наблюдаемый вид зависимости можно объяснить изменением направления роста осадка с двумерного на трехмерный при появлении избыточного количества кадмия на поверхности электрода. Однако даже в этом случае пик окисления индивидуальной фазы кадмия зарегистрировать не удается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что совместное электроосаждение кадмия и никеля сопровождается образованием от двух до четырех бинарных фаз различного состава в зависимости от типа электролита и соотношения концентраций ионов металлов. Последовательность введения компонентов в электролизер и природа фонового электролита оказывают существенное влияние на результат электроосаждения, что ранее отмечалось при исследовании ряда других бинарных систем. Проведенные эксперименты позволяют рекомендовать сульфатный и аммиачный буферный электролиты для электролитического получения наноструктурированных систем кадмий–никель в потенциостатическом режиме.

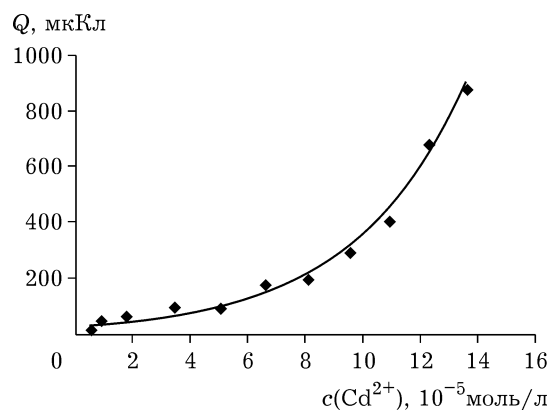


Рис. 4. Зависимость суммарной площади под пиками окисления бинарной системы Cd–Ni от концентрации ионов кадмия в аммиачном буферном электролите, $c(\text{Ni}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ivanova N. // *Electrochem. Commun.* 2017. Vol. 80C. P. 48–54.
- Pugachev V. M., Zaharov Y. A., Valnyukova A. S., Dodonov V. G. // *Eur. Chem.-Technol. J.* 2015. Vol. 17, No. 4. P. 275–279.
- Вальнюкова А. С., Пугачев В. М., Захаров Ю. А. // *Вестн. Кемеров. гос. ун-та.* 2014. Т. 3, № 3. С. 174–177.
- Jović V. D., Tošić N. // *J. Electroanal. Chem.* 1998. Vol. 441. P. 71–76.
- Mohanty U. S., Tripathy B. C., Singh P., Das S. C. // *J. Electroanal. Chem.* 2002. Vol. 526. P. 63–68.
- Tehrani R. M. A., Ghani S. Ab // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 339. P. 126–127.
- Kikuchi N., Seo M. // *Corrosion Sci.* 2006. Vol. 48. P. 994–1003.
- Лякишев Н. П. *Диаграммы состояния в двойных металлических системах. Т. 2.* / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Материаловедение, 2000. 1024 с.