

---

# ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СУПЕРСПЛАВІВ З ЦІННИМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ, ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМИ І КОРОЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

*В.С. Кублановський, О.Л. Берсірова, Ю.С. Японцева,  
Т.В. Мальцева, В.М. Нікітенко, Є.А. Бабенков, С.В. Дев'яткін,  
С.А. Кочетова, О.Д. Писаненко, Л.В. Богданович,  
С.В. Нечипорчук*

---

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.130>

Надання металевим поверхням цінних електрохімічних, електрокаталітичних, антикорозійних властивостей за допомогою нанесення на них покриттів є широко використовуваним етапом виготовлення різних виробів сучасної промисловості — від мініатюрних мікросхем до об'єктів аерокосмічної галузі.

До найефективніших напрямів синтезу нових функціональних матеріалів, у тому числі електрокаталітично активних, належать електрохімічні технології, які дають змогу гнучко керувати вмістом компонентів, швидкістю їх співосадження і станом поверхні завдяки варіюванню як складу електродів, так і режимів поляризації. Застосування електрохімічних методів не лише сприяє реалізації переходів між окремими ланками взаємозумовленого ланцюга «параметри процесу — склад і структура матеріалу — властивості — функції — використання», а й є підґрунтям для їх моніторингу та керування перебігом перетворень. Саме тому зазвичай і формують покриття різноманітного якісного та кількісного складу із заданим комплексом функціональних властивостей (синергетичних або адитивних), високими показниками міцності, твердості, зносо- і термостійкості, каталітичної активності, хімічного опору.

Сплави тугоплавких металів (Mo, W, Re) з металами групи заліза (Fe, Co, Ni) називають «суперсплавами» завдяки широкому спектру їх цінних фізико-хімічних властивостей, таких як висока корозійна стійкість, зносо-стійкість, твердість, жароміцність. Широке застосування ренієвих сплавів зумовлене ще й так званим «ренієвим ефектом»: наявність ренію у сплаві підвищує його міцність і пластичність одночасно. Суперсплави призначені для роботи в екстремальних температурно-силових режимах та в агресивних середовищах. Їх застосовують як покриття деталей машин, що працюють за підвищених температур, в умовах тертя, в агресивних середовищах, а також у герконах і магнітних сенсорах.

На рис. 1 наведено внесок учених різних країн у вивчення теоретичних та прикладних аспектів електроосадження бінарних і тернарних сплавів молібдену, вольфраму та ренію.

### Електрохімічний синтез електрокаталітичних покриттів сплавами молібдену

У значній частині досліджень з конструювання ефективних катодних матеріалів для виділення водню увагу було зосереджено на сплавах Мо з металами групи заліза (Ni, Co, Fe), що зумовлено їх високими каталітичними характеристиками в лужних середовищах [1—3], стійкістю за підвищених температур [4], стійкістю до корозії та окиснення [5—8]. Ці властивості в поєднанні з високою електропровідністю, простотою використання та прийнятною ціною є привабливими при виборі катодного матеріалу для електролізу води. Було виявлено, що активність сплаву Ni- $x$  ат.% Мо ( $12 \leq x \leq 29$ ) для реакції виділення водню (РВВ) значно вища, ніж в окремих металів — нікелю та молібдену [9—13]. Це явище пояснюють синергетичним ефектом Мо, диспергованого в матриці Ni, що збільшує реальну площу поверхні електрода [10, 14]. Крім того, вважають, що посилення каталітичної активності в РВВ сплаву Ni-15 ат.% Мо пов'язане зі зміною щільності електронів у  $d$ -орбіталах при легуванні нікелю молібденом [15]. Іншими словами, ця модель передбачає, що деякі з електронів металів групи заліза (Ni, Fe, Co) з більш заповненими  $d$ -зонами є спільними з Мо, який має менш заповнені  $d$ -орбіталі. Це приводить до максимальної міцності зв'язку та стійкості фаз інтерметалідного сплаву [16, 17].

Молібден може бути успішно співосаджений у присутності іонів металів групи заліза (Ni (II), Co (II), Fe (II)) та відповідних комплексоутворювачів з водного електроліту. Припускають, що іони молібдату відновлюються до оксиду або гідроксиду молібдену, що за наявності металів групи заліза уможлиблює утворення відповідних осадів бінарних сплавів.

Є численні дані, які засвідчують, що каталітична активність виділення водню якісно пропорційна вмісту Мо у сплавах на основі Мо [9, 11, 15]. Тому зусилля дослідників було спрямовано на оптимізацію гальванічної ванни залежно від умов осаження з метою отримання сплавів, багатих на Мо, як

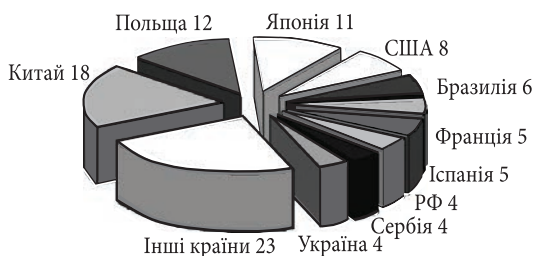


Рис. 1. Стан розвитку електрохімії суперсплавів  $3d^{6-8}$  металів (за даними міжнародної бази даних WOS за 2008—2018 рр.), %

ефективних каталізаторів для РВВ. Було показано, що при електроосажденні з водних розчинів на основі аміаку утворюються сплави Мо до ~41 ат.% Мо [18—22]. Покриття, що містять понад 40 ат.% Мо, були електроосажені з розчину цитрату амонію в присутності іонних рідин на основі імідазолію, як добавок [23]. Аміак часто додають для підвищення ефективності катодного струму, однак є також окремі дані щодо його впливу на зменшення вмісту Мо в біметалічній системі «Мо — метал групи заліза (Ni, Co, Fe)» [20]. Отже, незважаючи на знижену ефективність струму, електроліти, що не містять аміаку, як правило, використовують для отримання покриттів, багатих на Мо. Наприклад, електроди FeMo, які містять до 59 ат.% Мо, отримано з пірофосфатної ванни [24]. Бінарні сплави FeMo з 49 ат.% Мо були електрохімічно сформовані з водного тринатрій-нитрилотриацетатного електроліту [25]. Було зроблено ряд спроб збільшити вміст молібдену [26—29]. Значного підвищення вмісту Мо (до 70 ат.%) можна досягти додаванням порошку Мо до електроліту [26]. Крім того, зазначалося, що вміст Мо у складі сплавів можна збільшити завдяки проведенню процесу електроосаждення в режимі імпульсного струму [27]. Найвищий на сьогодні вміст Мо — 74 ат.% було зареєстровано для сплаву NiMo, його вдалося досягти індукованим електроосажденням у водному цитратному електроліті.

З огляду на зазначене вище, наше дослідження було спрямовано на вивчення електроосаждення сплавів NiMo, CoMo та FeMo з максимально високим вмістом молібдену з сильно насиченої ванни ацетату амонію.

Склад електроліту, наведений у роботі [30], було адаптовано для електроосаждення бінарних Мо-вмісних сплавів. Для визначення впливу природи металу групи заліза на каталітичну активність цільових покриттів (сплави, збагачені нікелем, кобальтом, залізом) електрохімічні умови було підібрано так, щоб забезпечити осаждення сплавів з подібним вмістом молібдену.

Сплави з високим вмістом молібдену, а саме: NiMo, CoMo та FeMo, отримували з розроблених високонасичених електролітів на основі ацетату амонію (табл. 1.). Електроосаждення покриттів проводили за температури 30 °C з метою зменшення в'язкості концентрованих розчинів і уникнення випадіння солей в осад.

Як робочий, протиелектрод і електрод порівняння використовували мідну пластинку з площею поверхні 1 см<sup>2</sup>, платиновий лист (3 × 7 см<sup>2</sup>) і насичений електрод Ag/AgCl, відповідно. Перед електроосажденням мідні пластинки промивали і чистили в ультразвуковій бані протягом 6—7 хв, потім травили в розчині HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1:1:1) при 60 °C. Товщину отриманих покриттів зі сплаву Мо з металами групи заліза розраховували з даних гравіметричних вимірювань та поелементного аналізу.

Морфологію поверхні та хімічний склад отриманих осадів на основі Мо досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM, Hitachi TM3000), обладнаного детектором рентгенівської спектроскопії з

дисперсією енергії INCA (EDS, Oxford Instruments) при напрузі 20 кВ. Зважаючи на хімічний склад отриманих сплавів, вихід за струмом (Вс, %) розраховували за законом Фарадея. Структуру електроосаджених сплавів було досліджено методами рентгенівської дифракції (XRD, Rigaku MiniFlex II). Рентгенограми одержували з використанням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ( $1,5406 \text{ \AA}$ ) в режимі сканування  $2\theta$  від  $20$  до  $100^\circ$  з кроком  $0,01^\circ$ .

Високий вміст молібдену в електролітичних сплавах зазвичай приводить до зростання значень струмів обміну та позитивно впливає на їх корозійну стійкість і мікротвердість [8]. З іншого боку, електроосадження покриттів з дуже високим вмістом молібдену ( $>38 \text{ ат.}\% \text{ Mo}$ ) більш чутливе до побічних реакцій, зокрема, до виділення водню, і може супроводжуватися появою щільної сітки тріщин, шишок та невеликих ям, що ускладнює практичне застосування таких покриттів для РВВ. Отже, першим кроком у нашому дослідженні був вибір оптимальних електрохімічних умов (хімічний склад ванни, густина струму осадження) з метою отримання високоякісних сплавів, багатих на Мо, з прийнятною швидкістю осадження.

Насамперед було досліджено систему NiMo (табл. 1, електроліти 1—3), оскільки в багатьох публікаціях повідомляється [13—15], що сплав NiMo є найперспективнішим каталізатором для РВВ серед електродів на основі інших неблагородних тугоплавких металів.

Раніше було показано, що при співвідношенні  $[\text{Ni(II)}]:[\text{Mo(VI)}]$ , що наближається до 10, кількість Мо в осаді NiMo різко зменшується — з 65 до 20 ат. % [31]. Тому для отримання сплавів з високим вмістом молібдену дотримувалися співвідношень 0,25; 0,5; 1,0.

Іншим параметром, який впливає на вміст тугоплавких металів у сплавах, є густина струму осадження. На підставі попереднього дослідження було вибрано дві катодні густини струму, а саме, 30 і  $100 \text{ mA/cm}^2$ , для електроосадження сплавів, багатих на Мо. Враховуючи ці параметри та залежність вмісту Мо від співвідношення  $[\text{Ni(II)}]:[\text{Mo(VI)}]$  оцінювали катодну

Т а б л и ц я 1

Склад електролітів для електроосадження сплавів NiMo (№ 1—3), CoMo (№ 4) і FeMo (№ 5)

№	Складові електроліту, М						рН
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
1	10,2	10,4	0,004	0,001	—	—	8,2
2	10,2	10,4	0,004	0,002	—	—	8,2
3	10,2	10,4	0,004	0,004	—	—	8,2
4	10,2	10,4	0,004	—	0,002	—	8,3
5	10,2	10,4	0,004	—	—	0,002	8,4

густину струму (табл. 2). Як і передбачалося, кількість Мо у сплавах зменшується з ~85 до 36 ат.% із зростанням вмісту Ni(II) у ванні. Для оцінки враховували лише вміст металевої фази незалежно від неоднозначних значень вмісту кисню та інших легких елементів, виявлених EDX-аналізом.

Найбільшого вмісту молібдену в осадах NiMo, близько 85 ат.%, було досягнуто при співвідношенні [Ni(II)]:[Mo(VI)] в електроліті, що дорівнює 0,25. Ця кількість Мо значно вища, ніж зазначено в попередніх роботах з вивчення сплавів NiMo, отриманих з водних електролітів, і близька до тієї, яку знайдено для сплавів NiMo, отриманих металургійним способом [9] або методом механічного легування [32]. Для виявлення взаємозв'язку між хімічним складом електроліту і густиною струму парціальні густини струму (ПГС) для  $Ni_{ПГС}$ , відновлення  $Mo_{ПГС}$  і виділення водню було також оцінено на основі закону Фарадея (табл. 2).

Із збільшенням співвідношення [Ni(II)]:[Mo(VI)] зростає  $Ni_{ПГС}$ , а отже, і вміст Ni в осаді, що при більш високій сумарній густині струму (перена-

Т а б л и ц я 2

**Залежність складу, морфології і парціальних густин струму електроосадження сплавів NiMo від співвідношення [Ni(II)]:[Mo(VI)] і густини катодного струму (вміст молібдену в ат.% зазначено на СЕМ-зображеннях)**

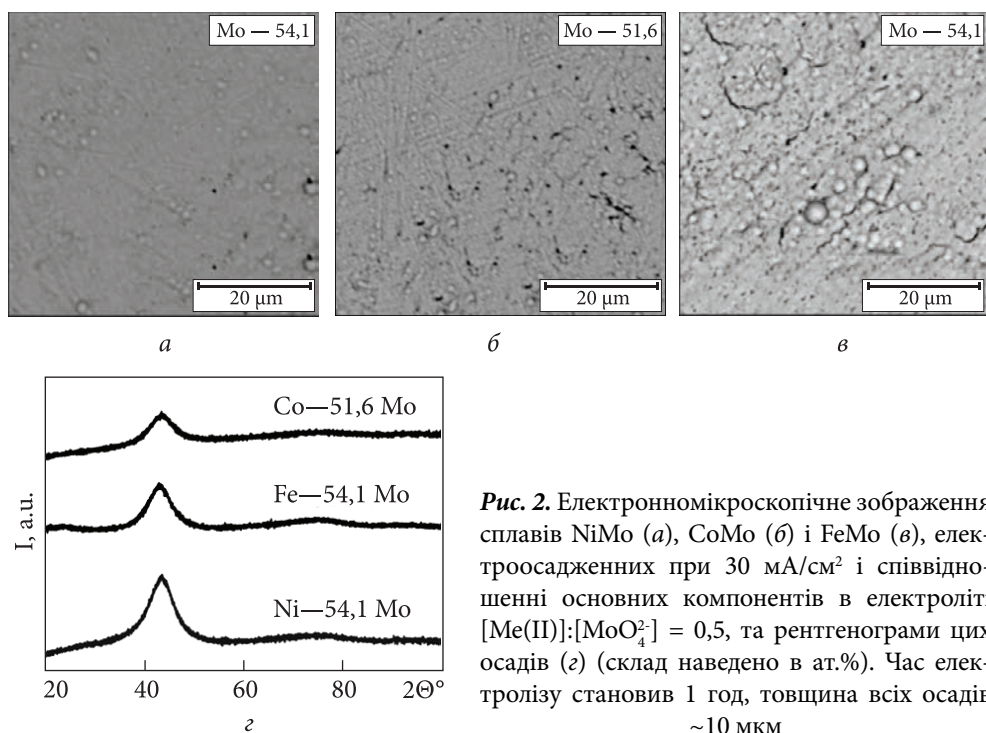
Співвідношення [Ni(II)]:[Mo(VI)]	Катодний струм $j$ , 30 $mA \cdot cm^{-2}$		Катодний струм $j$ , 100 $mA \cdot cm^{-2}$	
	СЕМ	Парціальний катодний струм $j$ , $mA \cdot cm^{-2}$	СЕМ	Парціальний катодний струм $j$ , $mA \cdot cm^{-2}$
1		$j_{Ni} = 0,6$ $j_{Mo} = 1,3$		$j_{Ni} = 1,3$ $j_{Mo} = 2,2$
0,5		$j_{Ni} = 0,3$ $j_{Mo} = 1,2$		$j_{Ni} = 0,6$ $j_{Mo} = 2,1$
0,25		$j_{Ni} = 0,02$ $j_{Mo} = 0,27$		$j_{Ni} = 0,2$ $j_{Mo} = 2,3$

прузі) прискорює відновлення сполук Ni(II), а не Mo(VI). Побічна реакція прискорюється при зростанні вмісту Mo у сплаві, що призводить до поширення великих мікротріщин, особливо для сплавів NiMo, отриманих з електроліту із співвідношенням  $[Ni(II)]:[Mo(VI)] \leq 0,5$  і з більш ніж 50 ат.% Mo. Наші результати добре узгоджуються з дослідженням [33], в якому було показано, що тріщини у сплавах NiMo, отриманих з розчину цитрату, характерні для осадів із вмістом Mo понад ~30 ат.%. Проте з аміачно-цитратного електроліту [1] тріщини з'являються навіть у разі нижчого вмісту Mo (~21 ат.%).

Отже, щоб отримати багаті на Mo сплави без видимих дефектів, як оптимальні умови слід розглядати такі: густина струму осадження  $30 \text{ mA/cm}^2$  і співвідношення основних компонентів розчину  $[Ni(II)]:[Mo(VI)] = 0,5$ . Таке співвідношення дає змогу збільшити  $Mo_{\text{ПКС}}$  в 4 рази в порівнянні з коефіцієнтом 0,25. Це свідчить про те, що електроактивний комплекс (ЕАК) має містити як молібден, так і нікель. При більшому співвідношенні (більш високій концентрації Ni(II))  $Mo_{\text{ПКС}}$  істотно не змінюється, але вміст Mo у сплаві зменшується (з 54 до 40 ат.%). Показано, що при густині струму  $100 \text{ mA/cm}^2$   $Mo_{\text{ПКС}}$  практично однаковий для всіх досліджених співвідношень  $[Ni(II)]:[Mo(VI)]$ , оскільки електроактивні Mo-місткі частинки в таких умовах досягають насичення і не повинні суттєво впливати на електроосадження сплаву. Крім того, при більш високій густині струму з'являється додаткова шорсткість через виражену вузлову структуру покриттів, яка може бути пов'язана з надмірним виділенням водню, що призводить до утворення тріщин і дірок на поверхні (табл. 2).

З одного боку, в роботі [34] було показано, що поверхні з тріщинами характеризуються вищою активністю РВВ завдяки збільшеній площі поверхні активних центрів унаслідок мікротріщин. Однак, з іншого боку, певна кількість водню потрапляє у відкриті пори (тріщини) осаду і починає відшаровуватися навколо пор. Отже, очевидно, що застосування таких покриттів у промислових процесах не рекомендовано. Більш того, через високі ПХД для відновлення водню ефективність струму в усіх досліджених зразках досить низька (<10%). Це загальна характеристика для співосадження NiMo [35], пов'язана з утворенням шару змішаних оксидів молібдену в присутності надлишку іонів Mo(VI), що перешкоджає подальшому відновленню.

На підставі експериментальних результатів, отриманих для сплавів NiMo, а також CoMo та FeMo, було адаптовано такі оптимальні умови: густина катодного струму  $30 \text{ mA/cm}^2$  і  $[Me(II):Mo(VI)] = 0,5$ . Це дозволило здійснити електроосадження покриттів з високим вмістом Mo (Co — 52 ат.% Mo і Fe — 54 ат.% Mo) у поєднанні з відповідною морфологією (покриття без тріщин з менш шорсткою поверхнею). Отримана морфологія сплавів NiMo, CoMo та FeMo з високим вмістом молібдену була подібною, незалежно від металу групи заліза (рис. 2).



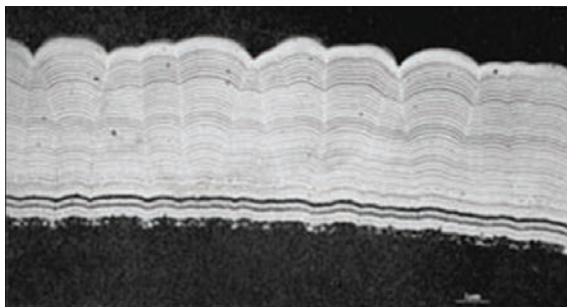
**Рис. 2.** Електронномікроскопічне зображення сплавів NiMo (а), CoMo (б) і FeMo (в), електроосаджених при 30 мА/см<sup>2</sup> і співвідношенні основних компонентів в електроліті [Me(II)];[MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,5, та рентгенограми цих осадів (з) (склад наведено в ат.%). Час електролізу становив 1 год, товщина всіх осадів ~10 мкм

Рентгенограми для сплавів Fe — 54 ат.% Мо і Со — 52 ат.% Мо показали аналогічну кристалічну структуру. Оскільки присутність одного широкого піку на рентгенограмах ускладнює інтерпретацію результатів, можна лише припустити, що утворилася суміш твердого розчину Мо в металі групи заліза та відповідних сполук металів.

### Електроосадження покриттів сплавами молибдену та вольфраму з карбамідних розплавів

Показано, що співосадження молибдену/вольфраму і нікелю/кобальту в оксидних вольфраматно-молібдатних розплавах є типовим випадком електроосадження сплавів, компоненти яких мають різнотипні кристалічні ґратки і близькі значення електродних потенціалів. Додавання до вольфраматного розплаву окисних сполук молибдену та кобальту за певних умов приводять до співосадження обох металів з утворенням покриттів сплавів. Різниця в потенціалах виділення кобальту та молибдену становить при цьому 0,060—0,110 В при 900 °С, і на відміну від галогенідних та галогенідно-оксидних розплавів кобальт електропозитивніший за вольфрам. При таких близьких значеннях потенціалів виділення ( $\leq 0,2$  В) склад сплаву не залежить від густини струму в широкому інтервалі значень його величини.

**Рис. 3.** Шліф поперечного перерізу Ni-зразка після імпульсного електролізу розплаву  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$



Електроліз розплавів  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$  при  $135\text{ }^\circ\text{C}$  проводили в гальваностатичному і потенціостатичному режимах. Для підвищення якості й товщини покриттів у розплав вводили низку домішок ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). У результаті було отримано мікронні покриття. Складність електроосадження вольфрамового покриття більшої товщини пов'язана з формуванням пасивної плівки з оксиду вольфраму нижчих ступенів окиснення, нерозчинного в карбамідних розплавах. Рентгенофазовий аналіз показав наявність  $\text{WO}_2$  в порошках металевого вольфраму, отриманого електролізом розплаву  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-Li}_2\text{WO}_4$ .

Встановлено, що додавання до складу електроліту  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$  пірофосфату натрію суттєво не впливає на спільний розряд кобальту та вольфраму. Аналогічна картина спостерігається при додаванні до розплаву цитрату натрію.

Для збільшення товщини покриття було підібрано такий режим електролізу: 2 с при потенціалі відновлення вольфраму, 2 с при потенціалі відновлення кобальту і 2 с при потенціалі окиснення вольфраму з подальшим циклуванням упродовж 4 год. В результаті підібраний нестаціонарний режим електролізу розплаву  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$  дозволив отримати CoW-покриття на Ni-підкладці, товщиною до 10 мкм. Покриття CoW має сферолітну шарувату структуру. Для укрупнення кристалічної структури покриття зразки відпалювали в печі при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в потоці Ar. На рентгенограмі Ni-зразка після імпульсного електролізу розплаву  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$  та відпалювання спостерігалися піки, характерні для інтерметаліду W-Co та кобальту.

На рис. 3 представлено шліф поперечного перерізу Ni-зразка з осадженим імпульсним електролізом з розплаву  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-Li}_2\text{WO}_4$  покриття, на якому видно шарувату структуру катодного осаду: шар кобальту чергується з шаром вольфраму.

Ґрунтуючись на даних циклічної вольтамперометрії та експериментах з електролізу карбамідних розплавів, що містять оксиди кобальту та вольфраму, показано можливість отримання ітерметалідів CoW.

Аналогічно було проведено електроліз розплавів  $(\text{NH}_2)_2\text{CO-Li}_2\text{MoO}_4$  та показано можливість отримання CoMo. Виявлено, що з використанням



нестационарного режиму електролізу карбамідних розплавів, що містять оксиди кобальту і молібдену/вольфраму та їх сполуки, можна одержати шаруваті покриття CoMo і CoW з подальшим відпадом при 600 °С в потоці Ar для отримання інтерметалідів. Отже, з карбамідних розплавів при 135 °С було одержано покриття CoMo, CoW товщиною до 1 мкм.

### Електроосадження бінарних та тернарних сплавів ренію з водних електролітів

Дослідження електроосадження сплавів Re з металами групи заліза розпочалися ще в 50-х роках ХХ ст., однак дослідники приділяли увагу переважно співосадженню з нікелем [36], а електроосадженню ренієвих сплавів з кобальтом було присвячено лише незначну кількість робіт.

Електроосадження покриттів проводили в термостатованій комірці у гальваностатичному режимі в умовах примусової конвекції в діапазоні густин струму від 5 до 40 мА/см<sup>2</sup>. Як робочий електрод використовували мідну пластинку площею 0,25 см<sup>2</sup>, як анод — платиновий дріт. Склад електролітів: CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O — 0,1; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 5,5H<sub>2</sub>O — 0,2; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O — 0,3; KReO<sub>4</sub> — 0,01 моль/л<sup>1</sup>. Для електроосадження сплавів CoWRe в розчин додавали 0,2 моль/л<sup>1</sup> Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Величина рН електролітів становить 3,5.

Дослідження корозії здійснювали методами імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії. Вимірювання проводили з використанням системи AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) у розчині 1,0 М КОН за температури 20±1 °С.

Реній, який з індивідуального розчину практично не відновлюється на катоді до металу, при утворенні електролітичного сплаву з кобальтом здатен відновлюватися у великій кількості. Незважаючи на те, що концентрації іонів металів у розчині співвідносяться, як [Co<sup>2+</sup>] : [ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 10:1, у сплаві співвідношення кількості металів становить Co:Re ≈ 1:1. Вміст ренію в покриттях має максимальне значення при густинах струму 10—20 мА/см<sup>2</sup>.

У разі утворення потрійного сплаву CoWRe спостерігається зменшення кількості ренію у сплаві порівняно зі сплавом CoRe. Кількість вольфраму у сплаві є незначною 4—5 ат.% і практично не змінюється при всіх значеннях густини струму осадження. Це пояснюється особливостями співосадження потрійних сплавів CoWRe [37], однією з них може бути конкуренція між іонами, які містять реній та вольфрам, за утворення біметалічних аніонних комплексів з кобальтом у розчині, а також за адсорбцію та подальший розряд цих комплексів на активних адатомах кобальту та водню на поверхні. Наслідком цього є відповідне уповільнення осадження ренію [38].

Подвійні сплави металів підгрупи заліза з вольфрамом відомі як електрокаталізатори виділення водню. Дослідження потрійного сплаву CoWRe є актуальним, оскільки такий сплав поєднує два тугоплавких метали, кожен з яких має свої особливості.

Для розрахунку показників електрокаталітичної активності матеріалів результати вольтамперометричних досліджень на покриттях сплавами CoRe і CoWRe було представлено в напівлогарифмічних координатах  $\lg j - \Delta E$ , з яких після виділення лінійних ділянок розраховано коефіцієнти рівняння Тафеля (1), логарифм струму обміну водню та перенапругу реакції електровідновлення водню при обраній густині струму:

$$\Delta E = -2,3RT / \alpha z F \lg j_0 - 2,3RT / \alpha z F \lg j. \quad (1)$$

Для визначення перенапруги виділення водню обрали густину струму реакції 10 мА/см<sup>2</sup> ( $\Delta E_{j=10}$ ). Значення поляризації обчислено з потенціалу пари Н<sup>+</sup>/Н<sub>2</sub>, який у розчині КОН при рН 13,75 дорівнює -0,81 В.

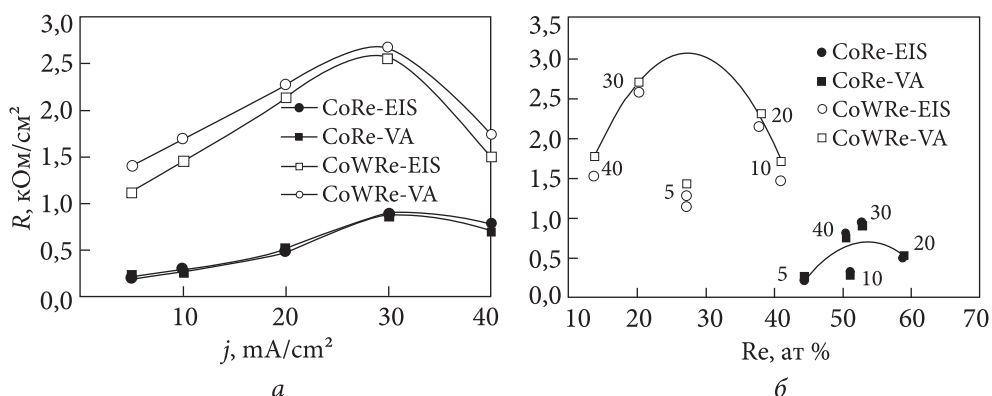
Для демонстрації впливу тугоплавких металів на електрокаталітичну активність розраховано аналогічні показники для чистого електролітичного кобальту, осадженого з кислого сульфатного електроліту при густині струму 3 мА/см<sup>2</sup>:  $a = 0,490$  В,  $b = 0,120$  В,  $-\lg j_0 = 4,08$  А/см<sup>2</sup>,  $\Delta E_{j=10} = 0,250$  В.

У табл. 3 наведено значення коефіцієнтів рівняння Тафеля  $a$  і  $b$ , логарифму густини струму обміну водню ( $\log j_0$ , А/см<sup>2</sup>) та перенапруги водню при обраній густині струму. З цих даних видно, що коефіцієнт  $b$  у випадку виділення водню на поверхні кобальту становить 120 мВ, що відповідає лімітуючій стадії переносу заряду (реакції Фольмера). Серед неплатинових металів реній є найближчим до платини за величиною енергії зв'язку М—Н [39] і належить до групи металів, для яких, як і для платини, характерна лімітуюча стадія електрохімічної десорбції (реакція Гейровського)[40]. Значення коефіцієнта  $b$  для цих металів становить 40 мВ. Для сплавів це значення є проміжним і становить 60—90 мВ. Зміна значення коефіцієнта  $b$ , як правило, свідчить про зміну механізму реакції, але в цьому випадку

Т а б л и ц я 3

**Хімічний склад покриттів сплавами ренію та показники електрокаталітичної активності**

$j$ , мА · см <sup>-2</sup>	[Re + W], ат.%	$a$ , В	$b$ , В	$-\lg j_0$ , А/см <sup>2</sup>	$\Delta E_{j=10}$ , В
CoRe					
5	44,4	0,26	0,069	3,77	0,127
10	51,1	0,22	0,064	3,44	0,095
20	58,9	0,25	0,073	3,42	0,114
30	52,8	0,27	0,071	3,80	0,140
CoWRe					
5	27,2 (+5,2)	0,27	0,083	3,25	0,110
10	40,9 (+5,3)	0,27	0,071	3,80	0,135
20	38,0 (+5,0)	0,23	0,065	3,54	0,097
30	20,2 (+3,9)	0,22	0,072	3,06	0,075



**Рис. 4.** Залежність питомого опору корозії покриттів від густини струму осадження (а) та вмісту ренію (б), розрахованого методами імпедансної спектроскопії (EIS) та вольт-амперометрії (VA)

немає чіткого переходу між двома відомими та доведеними стадіями механізму. Слід враховувати, що поверхня сплавів зазнає значних змін після електроосадження і в процесі електровідновлення водню. Насамперед це окиснення поверхні киснем повітря під час зберігання з подальшим відновленням цих оксидів утворюваним воднем, збільшення ступеню заповнення поверхні атомарним воднем та наводнювання ренію. Ці фактори можуть спричинити спотворення експериментальних даних за незмінного механізму, характерного для кобальту. За даними, наведеними у роботах [41, 42], цьому явищу може бути й інше пояснення — велика кількість ренію чи інших тугоплавких металів на поверхні може привести до того, що реакції Фольмера і Гейровського відбуваються з порівнянними швидкостями, що і дає середню величину тафелівського нахилу 60—80 мВ.

З експериментальних даних можна зробити висновок, що використання електролітичних сплавів CoRe дозволяє збільшити густину струму обміну водню з  $8,32 \cdot 10^{-5}$  до  $3,80 \cdot 10^{-4}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  порівняно з кобальтом. З іншого боку, порівняння цих величин не може бути однозначним у разі великої різниці між коефіцієнтами  $b$ , а тому найбільш точною характеристикою електрокаталітичної активності ми вважаємо перенапругу виділення водню. Використання сплавів CoRe може зменшити її в середньому на 110—150 мВ.

Сплави CoWRe виявилися більш електрокаталітично активними і дозволяють збільшити густину струму обміну водню до  $8,70 \cdot 10^{-4}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  та зменшити перенапругу виділення водню на 170 мВ порівняно з кобальтом.

Для отриманих покриттів було розраховано опір корозії залежно від вмісту ренію в них та густини струму осадження (рис. 4).

Густина струму осадження є одним з найважливіших факторів, які визначають хімічний та фазовий склад, а також структуру електролітичних

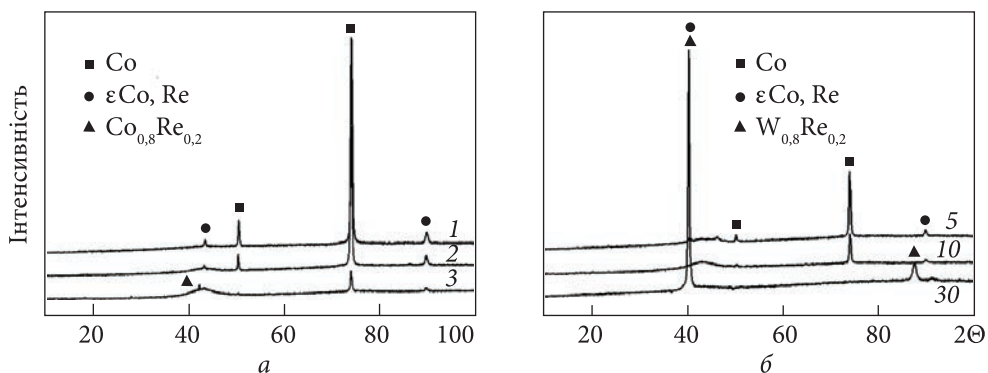


Рис. 5. Дифрактограми покриттів сплавами CoRe (а) та CoWRe (б), густина струму осадження,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 — 5,0; 2 — 10,0; 3 — 30,0

сплавів, їх морфологію та розміри кристалітів. У нашому випадку залежність опору корозії від густини струму осадження засвідчує сумарний вплив усіх цих факторів на корозійні властивості покриттів. На рис. 4а можна бачити, що опір корозії тернарних сплавів практично втричі більший, ніж бінарних, і поступово зростає із збільшенням густини струму осадження до максимуму при  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . На рис. 4б наведено залежність опору корозії сплавів від вмісту ренію (густина струму осадження вказано на рисунку). Оскільки залежність вмісту ренію у сплавах від густини струму також має екстремальний вигляд, то для кожного розчину осадження є область найбільшої корозійної стійкості, що зумовлено оптимальним вмістом одного чи двох тугоплавких металів у покритті. Так для бінарного сплаву найкращими є густини струму  $30\text{--}40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  при вмісті ренію  $50\text{--}55 \text{ ат.}\% \text{ Re}$ , а для тернарного —  $20\text{--}30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  при вмісті ренію  $20\text{--}40 \text{ ат.}\% \text{ Re}$ . Слід зазначити, що для кожного електроліту осадження оптимальний режим є індивідуальним і визначається багатьма факторами. Отже, отримання сплаву з найбільшим вмістом тугоплавкого металу не є достатньою умовою для забезпечення найбільшої корозійної стійкості покриттів.

Отримані сплави мають високу стійкість до агресивного середовища. Для виявлення причин відсутності чіткої кореляції властивостей з вмістом ренію далі було досліджено фазовий склад отриманих покриттів.

На рис. 5 представлено дифрактограми бінарних і тернарних сплавів, осаджених при густинах струму 5; 10 та  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

На дифрактограмах сплавів CoRe наявний пік великої інтенсивності, що відповідає кристалічній фазі  $\alpha\text{-Co}$ , а також піки твердого розчину ренію у кобальті ( $\epsilon\text{Co}$ , Re). При переході від густини струму  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  до  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  спостерігається зменшення інтенсивності та розширення піків дифракції, тобто зменшення розмірів кристалітів. При густині струму  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  спостерігається також утворення інтерметалічної фази із співвідношенням елементів  $4\text{Co}:\text{Re}$ .

Для тернарних сплавів при густині струму  $30 \text{ mA/cm}^2$  спостерігається інтенсивний пік фази твердого розчину ренію в кобальті, а також піки кобальту та інтерметалічної фази зі співвідношенням елементів  $4\text{W:Re}$ . Згідно з діаграмою стану металургійних сплавів [43], реній з кобальтом утворюють тверді розчини у широкому діапазоні концентрацій. Покриття, отримані методами дугової плавки чи порошкової металургії, значно відрізняються від гальванічних сплавів за фазовим складом та рівномірністю розподілу елементів по поверхні та в об'ємі плівки, що пов'язано з особливостями утворення електролітичного сплаву за механізмом індукованого співосадження, за яким атоми двох металів утворюються з біметалічних комплексів, а тому на поверхні розташовуються в безпосередній близькості один від одного, що створює умови для утворення твердого розчину та, як у нашому випадку, росту кристалів в одному напрямку, тобто практично монокристалічного покриття.

Тому значні відмінності в хімічному та фазовому складі покриттів бінарних та тернарних сплавів, отриманих за однакової концентрації ренію в розчині та однакового режимі електролізу, можуть зумовлювати різницю у фізико-хімічних властивостях. Так, утворення рівномірних рентгеноаморфних покриттів сплавами  $\text{CoRe}$  та формування інтерметалічної сполуки і фази твердого розчину для покриттів  $\text{CoWRe}$  визначає найбільш цінні їх властивості — найбільшу електрокаталітичну активність та корозійну стійкість сплавів.

Отже, проведено дослідження електрохімічного формування функціональних покриттів бінарними та тернарними сплавами  $M_1M_2$ ,  $M_1M_3$ ,  $M_1M_2M_3$  (де  $M_1$  —  $3d^{6-8}$ -метал підгрупи заліза: Fe, Co, Ni;  $M_2$  — Mo, W;  $M_3$  — Re), з комплексних водних розчинів та карбамідних іонних розплавів.

Розроблено принципово новий ацетатно-аміакатний електроліт на основі висококонцентрованих ацетатних солей для електрохімічного формування молібденових сплавів нікелю, кобальту та заліза з максимальним вмістом у сплаві тугоплавкого молібдену, оскільки саме такі покриття проявляють найвищу каталітичну активність у реакції відновлення водню.

Для сплавів  $\text{NiMo}$  встановлено вплив залежності хімічного складу ацетатно-аміакатного електроліту, виходу за струмом та морфології від співвідношення компонентів розчину ( $[\text{Ni(II)}]:[\text{Mo(VI)}] = 1,0; 0,5; 0,25$ ), густини струму осадження ( $30\text{--}300 \text{ mA/cm}^2$ ) та температури. У діапазоні робочих густин струму кількість Mo у сплавах зростає з  $\sim 36$  до  $85 \text{ ат.}\%$  зі зменшенням  $\text{Ni(II)}$  у ванні. Показано, що найбільший вміст молібдену в осадах  $\text{NiMo}$ , близько  $85 \text{ ат.}\%$ , досягається при співвідношенні  $[\text{Ni(II)}]:[\text{Mo(VI)}] = 0,25$ . Ця кількість Mo значно вища, ніж для сплавів  $\text{NiMo}$ , отриманих з водних електролітів, і близька до вмісту Mo у сплавах  $\text{NiMo}$ , одержаних металургійним методом.

Показано, що електролізом карбамідних розплавів, які містять оксиди кобальту і молібдену (вольфраму) та їх сполуки, в нестационарному режимі можна отримувати шаруваті покриття  $\text{CoMo}$  ( $\text{CoW}$ ).

Розроблено електрохімічний синтез бінарних сплавів CoRe та тернарних сплавів CoWRe з цитратного електроліту. Встановлено залежності хімічного складу, виходу за струмом, морфології та корозійного опору покриттів від співвідношення компонентів електроліту та густини струму. Показано, що реній, який практично не відновлюється до металу самостійно, в присутності кобальту може відновлюватися у сплав у кількості до 67 ат.%. Продемонстровано, що з досліджуваних електролітів осаджуються щільні, рівномірні, блискучі покриття, які мають опір корозії до  $3 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ .

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Studer S., Zttel A., Borgschulte A., Schlapbach L. (Eds.) *Hydrogen as a Fuel. Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany. 2008. P. 23—69.
2. Halim J., Abdel-Karim R., El-Raghy S., Nabil M., Waheed A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni—Mo catalysts for hydrogen production. *J. Nanomater.* 2012. Vol. 2012. P. 845673.
3. Raj I.A., Venkatesan V.K. Characterization of nickel-molybdenum and nickel-molybdenum-iron alloy coatings as cathodes for alkaline water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1988. Vol. 13. P. 215—223.
4. Kapoor G., Huang Y., Sarma V.S., Langdon T.G., Gubicza J. Influence of Mo alloying on the thermal stability and hardness of ultrafine-grained Ni processed by high-pressure torsion. *J. Mater. Res. Technol.* 2017. Vol. 6. P. 361—368.
5. Bersirova O., Cesiulis H., Donten M., Krolikowski A., Stoek Z., Baltrunas G. Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni-Mo alloys. *Physicochemical Mechanics of Materials*. 2004. No. 4. P. 620—625.
6. Cesiulis H., Sinkevičiūtė J., Bersirova O., Ponthiaux P. Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron. *Int. Conf. BaltTrib 2009*. 2009. P. 253—258.
7. Chassaing E., Portail N., Levy A.-F., Wang G. Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni—Mo alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2004. Vol. 34. P. 1085—1091.
8. Huang P.-C., Hou K.-H., Wang G.-L., Chen M.-L., Wang J.-R. Corrosion resistance of the Ni—Mo alloy coatings related to coating's electroplating parameters. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10. P. 4972—4984.
9. Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V. Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni—Mo alloy electrodes. *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45. P. 4151—4158.
10. Xu C., Zhou J., Zeng M., Fu X., Liu X., Li J. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni—Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 13341—13349.
11. Mech K., Zabinski P., Mucha M., Kowalik R. Electrodeposition of catalytically active Ni—Mo alloys/elektroosadzanie aktywnych katalitycznie stopów Ni—Mo. *Arch. Metall. Mater.* 2013. Vol. 58. P. 227—229.
12. Jeremiassi A.W., Bergsma J., Kleijn J.M., Saakes M., Buisman C.J.N., Cohen Stuart M., Hamelers H.V.M. Performance of metal alloys as hydrogen evolution reaction catalysts in a microbial electrolysis cell. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 10482—10489.

13. Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2005. Vol. 226. P. 179—197.
14. Manazoglu M., Напçı G., Orhan G. Electrochemical deposition and characterization of Ni—Mo alloys as cathode for alkaline water electrolysis. *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. Vol. 25. P. 130—137.
15. Martinez S., Metikoš-Hukovic M., Valek L. Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni—15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2006. Vol. 245. P. 114—121.
16. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media. *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150. P. 551—557.
17. Huang L., Yang F., Xu S., Zhou S. Studies of structure and electrocatalytic hydrogen evolution on electrodeposited nanocrystalline Ni—Mo alloy electrodes. *Trans. IMF.* 2001. Vol. 79. P. 130—137.
18. Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Hydrogen evolution reaction on smooth Ni(1x) + Mo(x) alloys. *J. Electroanal. Chem.* 1998. Vol. 448. P. 87—93.
19. Kuznetsov V.V., Kalinkina A.A., Pshenichkina T.V., Balabaev V.V. Electrocatalytic properties of cobalt-molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction. *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44. P. 1350—1358.
20. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codeposition: 1. An experimental investigation of Ni—Mo alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143. P. 885—892.
21. Cesiulis H., Bersirova O., Valiuniene A., Prosycevas I., Baltrunas G. Structure and Morphology of Silver Electrodeposits. *Materials Science (Medziagotyra)*. 2004. Vol. 10, No. 2. P. 142—146.
22. Bersirova O., Bruk L., Dikusar A., Karaman M., Sidelnikova S., Simashkevich A., Sherban D., Iapontseva Iu. Thin films of titanium and tin oxides and semiconductor structures on their basis obtained by pyrolytic pulverization: preparation, characterization, and corrosion properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007. Vol. 43, No. 6. P. 443—452.
23. Allahyarzadeh M.H., Roozbehani B., Ashrafi A., Shadizadeh S.R., Kheradmand E. Electrochemically deposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni—Mo using ionic liquids as additive. *ECS Trans.* 2012. Vol. 41. P. 11—28.
24. Elezovic N.R., Jovic V.D., Krstajic N.V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe—Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution. *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50. P. 5594—5601.
25. Barbano E.P., de Carvalho M.F., Carlos I.A. Electrodeposition and characterization of binary Fe—Mo alloys from trisodium nitrilotriacetate bath. *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 775. P. 146—156.
26. Niedbała J. Production of Ni Mo + Mo composite coatings with increased content of embedded Mo. *Arch. Mater. Sci.* 2006. Vol. 27. P. 121—127.
27. Han Q., Cui S., Pu N., Chen J., Liu K., Wei X. A study on pulse plating amorphous Ni—Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 5194—5201.
28. Morley T.J., Penner L., Schaffer P., Ruth T.J., Bénard F., Asselin E. The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions. *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 15. P. 78—80.

29. Sanches L.S., Domingues S.H., Marino C.E.B., Mascaro L.H. Characterisation of electrochemically deposited Ni—Mo alloy coatings. *Electrochem. Commun.* 2004. Vol. 6. P. 543—548.
30. Vernickaitė E., Bersirova O., Cesiulis H., Tsyntsaru N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. Vol. 9, No. 2. P. 85—101.
31. Vernickaite E., Bersirova O., Lelis M., Cesiulis H. Electrocatalytic properties of electrodeposited molybdenum alloys for hydrogen evolution reaction. In: Proc. Int. Conf. Lithuanian society of Chemistry dedicated to 210<sup>th</sup> anniversary of publication of the first theory of electrolysis proposed by Theodor Grotthuss CCT-2016, Vilnius, Lithuania. P. 108.
32. Rodríguez-Valdez L., Estrada-Guel I., Almeraya-Calderon F., Neri-Flores M.A., Martinez-Villafane A., Martinez-Sanchez R. Electrochemical performance of hydrogen evolution reaction of Ni—Mo electrodes obtained by mechanical alloying. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 1141—1145.
33. Beltowska-Lehman E. Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrate solutions. *Phys. Status Solidi C*. 2008. Vol. 5. P. 3514—3517.
34. Benaicha M., Allam M., Dakhouché A., Hamla M. Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 7605—7620.
35. Bigos A., Beltowska-Lehman E., Kania B., Szczerba M. Ni—Mo alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating bath. *Inzynieria Materiałowa*. 2013. Vol. 34. P. 135—139.
36. Bersirova O.L., Kublanovskyi V.S. Nickel—Rhenium Electrolytic Alloys: Synthesis, Structure, and Corrosion Properties. *Materials Science*. 2019. Vol. 54, No. 4. P. 506—511.
37. Yapontseva Y.S., Maltseva T.V., Kublanovsky V.S. Features of electrodeposition of cobalt-tungsten-rhenium alloy. *Ukr. Chem. J.* 2019. Vol. 85, No. 2. P. 80.
38. Ermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Mirnaya T.Yu. Features of coprecipitation of iron (III) with molybdenum from citrate electrolytes. *Voprosy Khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2015. Vol. 6, No. 104. P. 47.
39. Quaino P., Juarez F., Santos E., Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis — uses and abuses Beilstein. *J. Nanotechnol.* 2014. Vol. 5. P. 846—854.
40. Conway B.E., Tilak B.V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed. *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47. P. 3571—3594.
41. Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Krutskikh V.M., Filatova E.A., Trigub A.L., Belyakova O.A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta* 2020. Vol. 354. P. 136610.
42. Kublanovsky V.S., Yapontseva Yu.S. Electrocatalytic Properties of Molybdenum and Tungsten Alloys in the Hydrogen Evolution Reaction. In: *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution — Theory to Design*. IntechOpen, 2018. P. 95—117.
43. Liu X., Wu D., Li L., Yang M., Zhang J., Zhu J., Chen Yu., Yang Sh., Han J., Lu Y., Wang C. Experimental Investigation of Diagram Equilibria in the Co-Nb-Re Ternary System. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. Vol. 40. P. 820—829.