

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ Fe–W

О. Л. БЕРСИРОВА, С. В. БЛИК, В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Електролітичні сплави Fe–W синтезовано з цитратно-аміакатних електролітів за густини струму $1 \dots 10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, коли їх хімічний склад змінюється несуттєво. Структура сплавів нанокристалічна, розмір блоків $20 \dots 40 \text{ \AA}$, шорсткість $\sim 50 \dots 70 \text{ nm}$. Виявлено, що найякісніші покриття цими сплавами можна отримати, використовуючи такі оптимальні параметри: густина струму $1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, рН 7,5, температура 70°C . У 1 М розчині КОН з додаванням етанолу на циклічній вольтамперограмі зафіксовано максимум струму, який пов'язаний з електроокисненням етанолу. Це свідчить про електрокаталітичні властивості покриття в лужному середовищі.

Ключові слова: сплав Fe–W, електроосадження, покриття, нанокристалічна структура, електрокаталіз.

Електроосадження сплавів вольфраму із металами групи заліза суттєво залежить від режиму електролізу (рН, температури, густини струму та його періодичності, накладання додаткового електростатичного поля, розділених анодів), а також від складу електролітів [1–8]. Варіюючи ці чинники, можна отримувати сплави із бажаним вмістом того чи іншого компонента і змінювати властивості осаду.

Для електрохімічного осадження покриттів Fe–W перспективний комплексний цитратно-аміакатний електроліт. Встановлено [4, 5], що сплави Fe–W нанокристалічні з розмірами блоків $4 \dots 7 \text{ nm}$ і вмістом вольфраму 34 at.%. Їх корозійні властивості вивчали в різних середовищах: 0,5 М H_2SO_4 ; 1 М Na_2SO_4 і в суміші 7 g/l Na_2SO_4 + 7 g/l NaCl. Корозійна тривкість одержаних покриттів наближалась до тривкості покриттів електролітичного хрому [3, 5]. Коли сплави групи заліза містили 22 at.% і більше вольфраму, то розмір зерна становив порядку 10 nm, через що збільшувалась твердість покриття [3–5]. Вони володіють магнетними властивостями, електроопором і низькою напруженістю плівки, тому придатні як нові матеріали у мікро- та наноелектромеханічних системах (MEMS/NEMS) [2–5]. Сьогодні актуально розробити дешеві каталізатори без платини на основі бінарних систем, тобто перспективні нанокристалічні сплави вольфраму з металами групи заліза. Зокрема, встановлено [9], що з додаванням вольфраму підвищується їх хімічна тривкість, що разом з низьким перенапруженням анодного окиснення метанолу в кислому середовищі відкриває можливості для їх використання в паливних елементах (ПЕ). Виявили також високу електрокаталітичну активність поверхні отриманих наноматеріалів (Ni–W) в реакції окиснення етанолу [10]. Для осадження сплавів з керованим вмістом основних компонентів, мінімальним сторонніх домішок і зі стабільними експлуатаційними характеристиками необхідно встановити закономірність взаємозв'язку між умовами співосадження металів, складом сплаву, структурою покриття і його властивостями [11–13].

Нижче розроблено оптимальні умови електроформування біфункціональних сплавів заліза з вольфрамом та встановлено їх електрокаталітичні властивості під час окиснення етилового спирту у лужному середовищі.

Контактна особа: О. Л. БЕРСИРОВА, e-mail: bersibol@ukr.net

Методика експерименту. Покриви електрохімічно формували сплавами Fe–W у діапазоні густин струму $1...10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ з цитратно-аміакатних електролітів за рН 7,5 та 9,0. Склад розчину такий: $0,2 \text{ M FeSO}_4 + 0,33 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0,17 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 1,2 \text{ M NH}_3 + 0,4 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$. Регулювали рН електроліту, додаючи сірчану кислоту. Електроліз здійснювали у термостатованій комірці за кімнатної (20°C) та підвищеної до (70°C) температур. Покриви Fe–W наносили на поліровану мідь, а також на сталь Ст.3. Перед осадженням підкладку знежирювали в ультразвуковій ванні, а потім – у воді з м'яким миючим засобом та промивали водою. Для обробки ультразвуком використовували ванну CD-4800 потужністю 70 V .

Виходи за струмом сплавів визначали за рівнянням

$$Bc = \frac{\Delta m}{k_{\text{alloy}} \cdot I \cdot \tau} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де Δm – маса (g) осадженого сплаву за час τ (h); I – сила струму, за якої осаджували (A); k_{alloy} – електрохімічний еквівалент сплаву ($\text{g}(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$).

Товщину покривів розраховували за рівнянням

$$\delta = \frac{k_{\text{alloy}} \cdot i \cdot \tau \cdot Bc}{\rho_{\text{alloy}}} , \quad (2)$$

де $\rho_{\text{alloy}} = w(\text{Fe}) \cdot \rho(\text{Fe}) + w(\text{W}) \cdot \rho(\text{W})$ – густина осадженого сплаву. Тут $\rho(\text{Fe})$ та $\rho(\text{W})$ – густини компонентів сплаву, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Морфологію, склад, структуру та кристалічний стан покривів Fe–W досліджували методами сканівної електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі Hitachi TM-3000 з EDS-аналізатором; рентгеноструктурного аналізу; профілометрії; месбауерівської спектроскопії.

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) виконували для уточнення структури електроосаджених покривів. Використовували установку ДРОН-3.0 з нікелевим фільтром у $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванні (30 kV і 30 mA , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) за безперервної швидкості сканування $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$. Розміри зерен і мікронапругу обчислювали за шириною характерних піків XRD дифрактограм. Зв'язок з FWHM (full width at half maximum), або повною шириною на половині висоти індивідуального піка зворотний: що вузьчий пік, то більший розмір кристалів. Розмір зерна осаду обчислювали за формулою Шеррера:

$$\beta_d = \frac{K\lambda}{d \cos \theta_{hkl}} , \quad (3)$$

де β_d – ширина піка, rad; K – стала Шеррера; d – розмір зерен, Å .

Щоб визначити електрокаталітичні властивості сплавів під час окиснення етанолу у лужному середовищі, виконували поляризаційні вимірювання. На платині та електроосадженому сплаві Fe–W отримали поляризаційні криві в розчині 1 M KOH та у цьому розчині ж з додаванням $0,1 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вольтамперні залежності будували за допомогою потенціостата ПИ-50-1 із програматором ПР-8 в термостатованій комірці ЯСЕ-2. Площа робочого електрода $0,8 \text{ mm}^2$. Як допоміжний використовували платину. Вимірювали потенціали відносно хлоридсрібного електрода порівняння.

Результати та обговорення. Для визначення оптимальних параметрів електроосадження заліза із вольфрамом отримали декілька зразків сплавів за різних умов електролізу. Досліджували вплив густини струму осадження, рН електроліту та температури електролізу на електроосадження, морфологію та структуру сплавів. Виявили (рис. 1) вплив рН цитратно-аміакатного розчину та температури

ри електроліту на морфологію покривів Fe–W, осаджених за різних густин струму. У результаті електроосадження сплаву утворюються як напружені і наводнені, так і рівномірні та однорідні покриття, на деяких можна розрізнити темні та світлі ділянки. У цитратно-аміакатному розчині з pH 9,0 за кімнатної температури (20°C) в усьому діапазоні густин струму (1...10 A·dm⁻²) сформувалися темні неоднорідні, здебільшого напружені, покриття. З підвищенням температури електролізу до 70°C з цього розчину утворюються порівняно однорідні осади сірого кольору (за густин струму до 3 A·dm⁻²), блискучі світло-сірі (за 3 A·dm⁻²) та сірі напружені (за густин струму, вищих за це значення) покриття. Покриття з хорошою адгезією до мідної основи одержали у широкому діапазоні густин струму при 70°C за зниження pH розчину до 7,5, а блискучі та найрівномірніші електролітичні – за густин струму осадження 1,5...3,0 A·dm⁻² під час подальшого електролізу (pH 7,5, 70°C) (рис. 1).

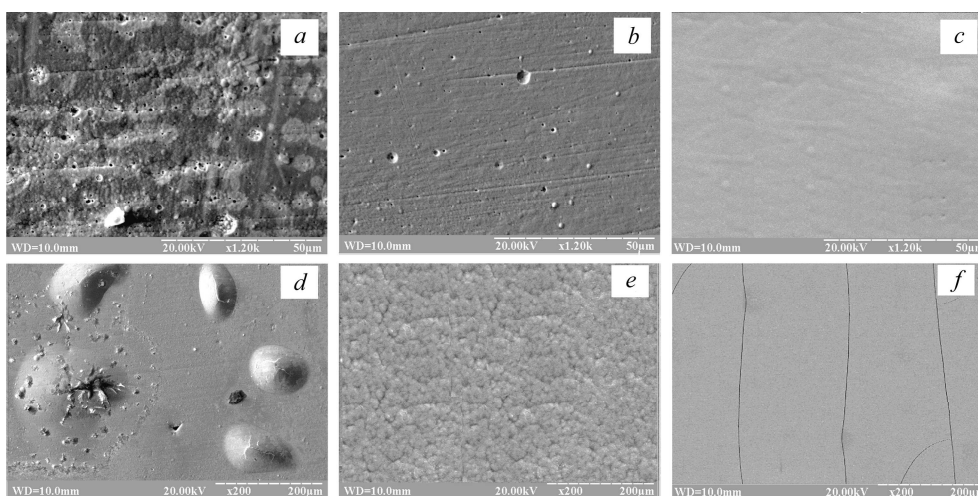


Рис. 1. СЕМ знімки поверхні покривів сплавом Fe–W, отриманих за густин струму 1,5 (a–c) та 3 A·dm⁻² (d–f) залежно від pH електроліту (a, b, d, e – 9,0; c, f – 7,5) та температури електролізу (a, d – 20°C; b, c, e, f – 70).

Fig. 1. SEM images of surface of Fe–W coatings, obtained at current densities 1.5 (a–c) and 3 A·dm⁻² (d–f) depending on electrolyte pH (a, b, d, e – 9.0; c, f – 7.5) and electrolysis temperatures (a, d – 20°C; b, c, e, f – 70).

Візуально через деякий час після нанесення покриття сплавом Fe–W виявили, що поверхня зразка доволі швидко окиснюється у повітрі та вкривається характерними бурими плямами. Найімовірніше, це спричиняють вільні іони заліза Fe(II), які утворюються під час індукованого співосадження металів із прикатодної плівки.

За допомогою енергодисперсійного аналізу (EDX) досліджували вміст окремих компонентів сплаву. Виявили, що зі зростанням густини струму осадження він змінюється незначно: з її збільшенням до 1,5 A·dm⁻² частка вольфраму дещо зростає (до 28,2 at.%), потім трохи зменшується, а далі залишається вже практично незмінною (рис. 2a).

Отже, в дослідженому діапазоні густин струму осадження співвідношення вмісту заліза та вольфраму в металевій фазі \approx 1:1, що в атомному співвідношенні дорівнює \approx 3:1. Очевидно, незалежність кількості вольфраму в металевій фазі від густини струму властива цьому типу електролітів електроосадження вольфрамових сплавів.

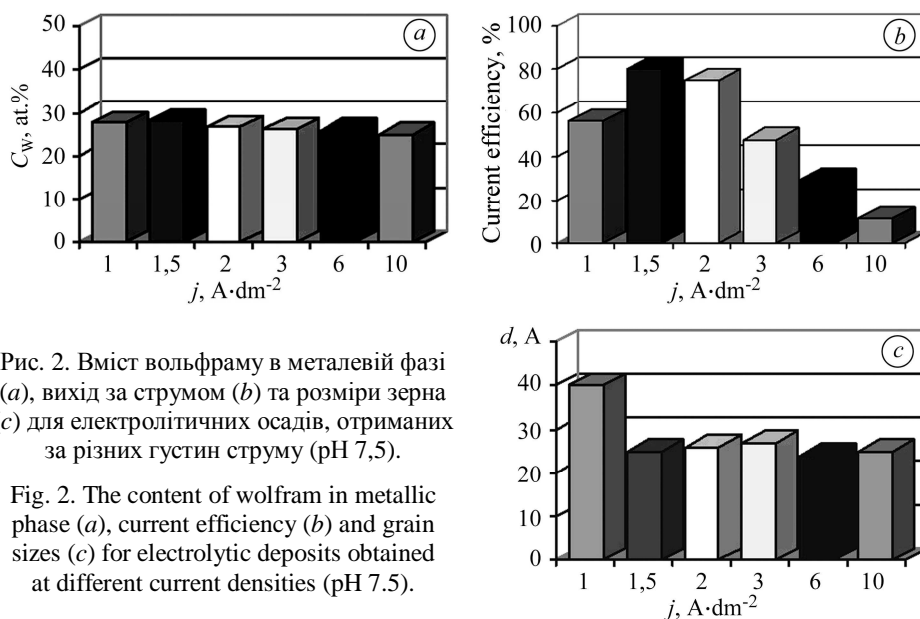


Рис. 2. Вміст вольфраму в металевій фазі (а), вихід за струмом (b) та розміри зерна (c) для електролітичних осадів, отриманих за різних густин струму (рН 7,5).

Fig. 2. The content of wolfram in metallic phase (a), current efficiency (b) and grain sizes (c) for electrolytic deposits obtained at different current densities (pH 7.5).

Характерні XRD-спектри для електроосадженого сплаву Fe–W (28,2 та 25,4 at.% W), отриманого за густин струму 1,5 та 10 $A \cdot dm^{-2}$, відповідно, та для металургійного Fe наведені на рис. 3a, а на рис. 3b – месбауерівські спектри електроосадженого сплаву, які відтворюють залежність коефіцієнта поглинання зразка від відносної швидкості руху джерела і зразка (тобто від поглинутої енергії гамма-кванта). За таким спектром можна оцінити електронну структуру атома в досліджуваній речовині, групах, що його оточують, і характер їх взаємодії.

Структура сплавів Fe–W нанокристалічна. Отримані рентгенівські дифракційні піки розраховали за рівнянням (3), а також визначили розміри кристалітів d для всіх осадів. Розширення одиничного XRD-піка, пов'язаного з текстурою (200) сплаву (рис. 3a), вказує на зменшення розміру зерна в сплаві із більшим вмістом вольфраму в осаді. Середній розмір зерна оцінювали за шириною піка, використовуючи рівняння Шеррера (3).

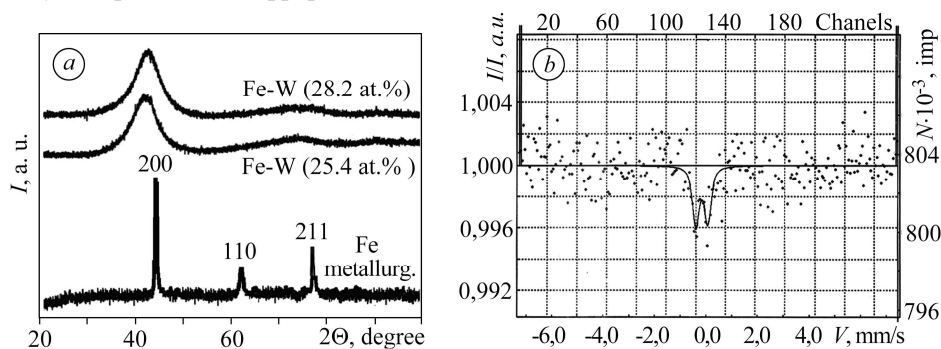


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми металургійного Fe і електроосаджених сплавів Fe–W (a), а також Месбауерівський спектр сплаву Fe–W (28,2 at.% W) (b).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of metallurgical Fe, electrodeposited Fe–W alloys (a) and Mossbauer spectra of Fe–W alloy (28.2 at.% W) (b).

Побудували (рис. 2c) залежність розміру зерна електролітичних осадів від густини струму (рН 7,5, 70°C). Виявили, що залежно від умов осадження він становив 20...40 Å (розмір зерен для металургійного заліза 415 Å). Отже, розмір зерен

осаду вдвічі зменшується з підвищенням густини струму від 1,0 до 2,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, а після 3 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ вже практично залишається незмінним ($\sim 20 \text{ \AA}$). Таким чином, залежності розміру зерен для покриттів, отриманих з цитратно-аміакатних розчинів з рН 7,5, від густини струму осадження, мають вигляд параболи з мінімумом в зоні максимальних вмісту вольфраму в сплаві (рис. 2a) та виходу за струмом (рис. 2b). Залежність розмірів зерен від густини струму для покриттів Fe–W, сформованих з цього електроліту при 20°C і рН 9,0, неоднозначна.

Шорсткість R_a поверхні зменшується під час електроосадження. Середнє її значення для підкладки 96 nm, а для сплаву Fe–W 50...70 nm. Розраховані за рівнянням (1) значення виходів за струмом покриттів Fe–W подані на рис. 2b. Тут ця залежність демонструє максимум за густини струму 1,5 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Вихід за струмом сплавів Fe–W з цитратно-аміакатного електроліту сягає досить суттєвих значень (до 80%). Товщина покриттів, розрахована за рівнянням (2), змінюється залежно від умов отримання сплаву. Якщо поверхня сплаву проявляє кращі каталітичні властивості, то досягти значної товщини покриття не вдається. Найякісніші наноструктурні покриття сплавами Fe–W із цитратно-аміакатного електроліту отримують за таких оптимальних параметрів: густина струму осадження 1,5 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, рН розчину 7,5, температура електролізу 70°C.

ПЕ з прямим окисненням етанолу – перспективні джерела енергії для транспорту, портативних та стаціонарних пристроїв, оскільки етанол – високоефективний вид рідкого палива для прямого окиснення в низькотемпературних ПЕ. Це обумовлено його значною ємністю (8 $\text{kV}\cdot\text{h}/\text{kg}$), нетоксичністю і відновлюваністю з біомаси. Проте відсутні електрокаталізатори для достатньо повного його окиснення до CO_2 у кислих електролітах, яке відповідає вивільненню 12 \bar{e} на одну молекулу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Зазвичай електродний процес зупиняється після утворення ацетальдегіду (2 \bar{e}) та ацетатної кислоти (4 \bar{e}). Для ефективного окиснення етанолу важливо створити електрокаталітичні системи, що забезпечать руйнування зв'язку C–C, і досягти високих фарадеївських коефіцієнтів окиснення спирту. Циклічні поляризаційні криві отримали в 1 М КОН без та з додаванням 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ спочатку на платині (рис. 4a). На кривій 2 зафіксували пік, який відповідає окисненню етанолу.

Для зразків зі сплаву Fe–W, електроосадженого за встановлених оптимальних параметрів ($j = 1,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, рН 7,5, $T = 70^\circ\text{C}$), також отримали анодні криві окиснення етанолу. В розчині КОН з додаванням етанолу зафіксували граничний струм, який пов'язаний з електроокисненням спирту (рис. 4b). Тобто покриття проявляє електрокаталітичні властивості до окиснення етанолу у лужному середовищі.

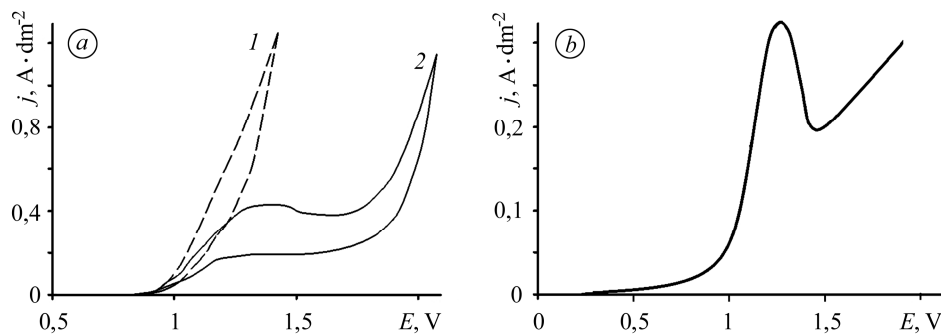


Рис. 4. Вольтамперограми для платини (a) у розчині 1 М КОН (1); 1 М КОН + 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2); та для сплаву Fe–W у 1 М КОН + 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (b).

Fig. 4. Voltammograms for platinum (a) in the solution: 1 М КОН (1); 1 М КОН + 0.1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) and for Fe–W alloy in 1 М КОН + 0.1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (b).

ВИСНОВКИ

Виявлено, що в діапазоні густин струму $1...10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ хімічний склад сплавів Fe–W, синтезованих з цитратно-аміакатного електроліту, змінюється несуттєво, структура нанокристалічна з розміром зерен осаду $20...40 \text{ \AA}$, середня шорсткість покривів $50...70 \text{ nm}$. Встановлено, що оптимальним режимом для отримання найякісніших наноструктурних покривів є: $j = 1,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, pH 7,5, 70°C . В лужному середовищі покрив Fe–W проявляє електрокаталітичні властивості до окиснення етанолу.

РЕЗЮМЕ. Электролитические сплавы Fe–W синтезированы из цитратно-аммиакатных электролитов при плотности тока $1...10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, когда их химическое содержание изменяется незначительно. Структура сплавов нанокристаллическая, размер блоков $20...40 \text{ \AA}$, шероховатость $\sim 50...70 \text{ nm}$. Вывявлено, что наиболее качественные покрытия этими сплавами можно получить используя такие оптимальные параметры: плотность тока $1,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, pH 7.5, температура 70°C . В 1 M растворе KOH с добавлением этанола на циклической вольт-амперограмме зафиксирован максимум тока, который связан с электроокислением этанола. Это свидетельствует об электрокаталитических свойствах покрытий в щелочной среде.

SUMMARY. Electrolytic Fe–W alloys are synthesized from citrate-ammonia electrolytes at current density $1...10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, when their chemical composition changes insignificantly. The structure of alloys is nanocrystalline, the block size is $20...40 \text{ \AA}$, the roughness is $\sim 50...70 \text{ nm}$. It is revealed that the best quality coatings by these alloys can be received using such optimal parameters: current density $1.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, pH 7.5, temperature 70°C . Maximum current related with the electro-oxidation of ethanol was fixed in 1 M solution KOH with the addition of ethanol on the cyclic voltammogram. This evidences about the electrocatalytic properties of coatings in an alkaline medium.

1. *Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals* / N. Tsyntaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, and E. J. Podlaha-Murphy // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2012. – **48**, № 6. – P. 491–520.
2. *Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten* / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved, N. Sakhnenko, and A. Karakurkchi // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **383**. – P. 346–352.
3. *Iron–tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate–ammonia plating baths* / N. Tsyntaru, J. Bobanova, X. Ye, H. Cesiulis, A. Dikumar, I. Prosycevas, and J.-P. Celis // Surf. & Coat. Techn. – 2009. – **203**. – P. 3136–3141.
4. *Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe–W alloys* / V. Kublanovsky, O. Bersirova, A. Dikumar, Z. Bobanova, H. Cesiulis, J. Sinkeviciute, and I. Prosycevas // Physicochemical Mechanics of Materials. – 2008. – № 7. – C. 308–314.
5. *Tribocorrosion Testing of self passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron* / H. Cesiulis, J. Sinkeviciute, O. Bersirova, P. Ponthiaux // BALTRIB. – 2009. – P. 253–258.
6. *The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co–Mo electrolytic alloys* / V. Gromova, J. Yapontseva, O. Bersirova, and V. Kublanovsky // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2006. – **28**. – P. 83–90.
7. *Cobalt-molybdenum-phosphorus alloys: electroplating and corrosion properties* / V. Kublanovsky, O. Bersirova, Yu. Yapontseva, H. Cesiulis, E. Podlaha-Murphy // Protection of Metals and Phys. Chem. of Surf. – 2009. – **45**, № 5. – P. 588–594.
8. *Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni–Mo alloys* / O. Bersirova, H. Cesiulis, M. Donten, A. Krolikowski, Z. Stoek, and G. Baltrunas // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4. – С. 620–625.
9. *Studies on electrodeposition of Fe–W alloys for fuel cell applications* / C. Tharamani, P. Bera, V. Jayaram, N. S. Begum, and S. M. Mayanna // Appl. Surf. Sci. – 2006. – **253**. – P. 2031–2037.
10. *Бык С., Берсирова О., Кублановский В.* Электрокаталитическое окисление этанола на сплавах никеля с индуцированно осажденным вольфрамом // Укр. хим. журн. – 2015. – **81**, № 1. – С. 36–39.
11. *Bersirova O., Kublanovsky V., and Cesiulis H.* Electrochemical formation of functional silver coatings: nanostructural peculiarities // ECS Transactions. – 2013. – **50**. – P. 155–163.
12. *Bersirova O. and Kublanovskii V.* Corrosion properties of electrodeposited thin coatings of polycrystalline silver // Materials Science. – 2012. – **48**, № 2. – P. 197–202.
13. *Bersirova O. and Kublanovskii V.* Crystalline roughness as a morphological characteristic of the surface of electroplated silver coatings // Russian J. Appl. Chem. – 2009. – **82**, № 11. – P. 1944–1948.

Одержано 21.06.2016