

В. В. ШТЕФАН, А. С. ЄПІФАНОВА, О. В. КОБЗЄВ, М. М. МЕТЕНЬКАНИЧ

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВУ СО–МО

На теперішній час сплави кобальт–молібден відносять до класу найбільш функціональних гальванічних покриттів, які характеризуються наступними властивостями: магнітними, хімічною стійкістю, каталітичною активністю, високою міцністю до зношування та корозійною стійкістю, в тому числі і в агресивних середовищах. Дана робота присвячена вивченню одержання кобальт–молібденового покриття з простого та комплексного електролітів. У роботі досліджено вплив лігандів, таких як трилон Б та сульфат амонію, на процес осадження сплаву. Методом лінійної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі при варіюванні швидкостями розгортки потенціалу 1–100 мВ/с вивчено кінетику процесу електроосадження покриття із полілігандного аміачно-трилонатного електроліту на мідному електроді. Вивчені кінетичні закономірності відновлення іонів кобальту в таких системах: «сульфат натрію – сульфат кобальту»; «сульфат натрію – сульфат кобальту – трилон Б»; «сульфат натрію – сульфат кобальту – сульфат амонію» та «сульфат натрію – сульфат кобальту – трилон Б – сульфат амонію» із різними концентраціями. Аналізом вольтамперних характеристик залежностей визначена природа катодних піків та механізм електродних процесів, розраховано критерій Семерано. На підставі рівняння Рендлса-Шевчика для необоротного процесу визначено коефіцієнт дифузії електроактивної сполуки та за рівнянням Я. Гохштейна була розрахована константа швидкості стадії переносу заряду. Крім того, за кутовим коефіцієнтом розраховано добуток коефіцієнта переносу на число електронів необоротної стадії. Запропоновано механізм та кінетичні рівняння осадження сплаву із полілігандного електроліту в загальному виді та за окремими стадіями. Досліджена також електрохімічна поведінка системи «сульфат натрію – молібдат натрію» при різних значеннях рН в кислому середовищі.

Ключові слова: сплав, покриття, кобальт, молібден, ліганд, вольтамперометрія.

В. В. ШТЕФАН, А. С. ЕПИФАНОВА, А. В. КОБЗЕВ, М. Н. МЕТЕНЬКАНИЧ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА СО–МО

В настоящее время сплавы кобальт–молибден относят к классу самых функциональных гальванических покрытий, характеризующихся следующими свойствами: магнитными, химической стойкостью, каталитической активностью, высокой прочностью к износу и коррозионной стойкостью, в том числе и в агрессивных средах. Данная работа посвящена изучению кобальт–молибденового покрытия осажденного из простого и комплексного электролитов. В работе исследовано влияние лигандов, таких как трилон Б и сульфат аммония, на процесс осаждения сплава. Методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме при варьировании скоростью развертки потенциала 1–100 мВ/с изучена кинетика процесса электроосаждения покрытия из полилигандного аммиачно-трилонатного электролита на медном электроде. Изучены кинетические закономерности восстановления ионов кобальта в таких системах «сульфат натрия – сульфат кобальта»; «сульфат натрия – сульфат кобальта – трилон Б»; «сульфат натрия – сульфат кобальта – сульфат аммония» и «сульфат натрия – сульфат кобальта – трилон Б – сульфат аммония» с различными концентрациями. Анализом вольтамперных характеристик зависимости определена природа катодных пиков и механизм электродных процессов, рассчитан критерий Семерано. На основании уравнения Рэндлс–Шевчик для необратимого процесса определен коэффициент диффузии электроактивной частицы и по уравнению Я. Гохштейна была рассчитана константа скорости стадии переноса заряда. Кроме того, по угловому коэффициенту рассчитано произведение коэффициента переноса на число электронов необратимой стадии. Предложен механизм и кинетические уравнения осаждения сплава с полилигандного электролита в общем виде и по отдельным стадиям. Исследовано также электрохимическое поведение системы «сульфат натрия – молібдат натрия» при различных значениях рН в кислой среде.

Ключевые слова: сплав, покрытие, кобальт, молибден, лиганд, вольтамперометрия.

V. SHTEFAN, A. YEPIFANOVA, O. KOBZIEV, M. METENKANYCH
VOLTAMPEROMETRY OF CO–MO ALLOY DEPOSITION

At present, cobalt–molybdenum alloys are among the most functional galvanic coatings characterized by the following properties: magnetic, chemical resistance, catalytic activity, high wear resistance and corrosion resistance, including in aggressive environments. This paper is devoted to the study of the production of cobalt–molybdenum coatings from simple and complex electrolytes. The effect of ligands, such as trilon B and ammonium sulfate, on the alloy deposition process has been investigated in this paper. The kinetics of the process of electrodeposition of a coating from a polyligand ammonium–trilonate electrolyte on a copper electrode was studied using methods of linear voltammetry in a potentially dynamical regime with variation of the scanning speeds of a potential of 1–100 mV / s. The kinetic regularities of the restoration of cobalt ions in the following systems are studied: "sodium sulfate – cobalt sulfate"; "sodium sulphate – cobalt sulfate – trilon B"; "sodium sulfate – cobalt sulfate – ammonium sulfate" and "sodium sulfate – cobalt sulfate – trilon B – ammonium sulfate" with different concentrations. The nature of cathode peaks and the mechanism of electrode processes are determined by the analysis of volt-ampere characteristic dependences, and the Semerano criterion is calculated. Based on the Rendls–Shyevchik equation for the irreversible process, the coefficient of diffusion of the electrically active compound was determined and the rate constant of the charge transfer stage was calculated on the basis of J. Hohstein's equation. Moreover, the product of the transfer coefficient for the number of electrons of the irreversible stage is calculated by the angular coefficient. The mechanism and kinetic equations of alloy deposition from a polyligand electrolyte in general and in separate stages are proposed. The electrochemical behavior of the "sodium sulfate – sodium molybdate" system at various pH values in an acidic environment.

Key words: alloy, coating, cobalt, molybdenum, ligand, voltammetry.

Вступ. Проблема даного дослідження носить актуальний характер в теперішніх умовах, що пов'язано з одного боку, великим інтересом до кобальт–молібденових сплавів в сучасній науці [1–7], з іншого боку, її недостатньою розробкою. Гальванічні покриття одержані з цього сплаву мають унікальні властивості, такі як, магнітні [8], корозійні [9], зносостійкі [10] та електрокаталітичні [11]. Їх використання доцільне у багатьох сферах.

Співосадження кобальту з молібденом дозволяє отримувати більш дрібнокристалічні, в деяких випадках – аморфні сплави, що володіють високою міцністю і стійкістю до зношування [3]. Властивості таких сплавів залежать від співвідношення в ньому компонентів. Сплави, з малим вмістом молібдену (до 10 мас %), характеризуються магнітними властивостями. Покриття з високим вмістом в сплаві молібдену (більше 25 мас %) корозійностійкі, зносостійкі і жа-

© В. В. Штефан, А. С. Єпіфанова, О. В. Кобзєв, М. М. Метеньканич, 2018

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

роміснi, що дозволяє використовувати їх в якостi захисних i захисно–декоративних покриттiв.

Методика експерименту. Дослiдження катодних реакцiй за участю iонiв кобальту та молiбдату на мiднiй пластинi $8,5 \times 7 \times 2$ мм² проводили методом лiнійної вольтамперометрiї в залежностi вiд складу електролiту. Допомiжним електродом слугував анод з платинової сiтки, електрод порiвняння – хлорсiрбний.

Вольтампернi залежностi одержанi в потенцiодинамiчному режимi за допомогою потенцiостату IPC-Pro iз швидкостями розгортки потенцiалу 1–100 мВ/с. Вимiри ЛВА здiйсненi в амiачно–трилонатному електролiтi, склад якого наведено в [12]. Розчини готували на дистильованiй водi iз реактивiв марок «ч» i «хч». Наважки твердих речовин зважували на аналітичних вагах iз точностю до четвертого знака.

Розрахунки енергiї активацiї (E_a) виконано за методикою [13], порядку реакцiї – [14].

При вiдновленнi iонiв молiбдату в кислому середовищi рН контролювали за допомогою рН–метра марки рН-150МА. Для пiдкислення розчину застосовували розчин 15 % сульфатної кислоти.

Результати та їх обговорення

Кiнетичнi закономірностi вiдновлення iонiв кобальту в системi $Na_2SO_4-CoSO_4$.

Катоднi поляризацiйнi залежностi, отриманi на мiдному електродi в електролiтi 1 моль/дм³ Na_2SO_4 з рiзними концентрацiями $CoSO_4$ характеризується наявністю одного пiку. Iз збiльшенням вiстуту iонiв кобальту в електролiтi зростає струм пiку, а потенцiал пiку зсувається у негативний бiк.

Таблиця 1 – Кiнетичнi характеристики вiдновлення iонiв кобальту з розчину 1 моль/дм³ Na_2SO_4 при $s = 10$ мВ/с

c_{Co} , моль/дм ³	I_p , мА	E_p , мВ	X_c	az	$D \cdot 10^{-6}$, см ² /с	$k_s \cdot 10^{-7}$, см/с
0,005	0,31	-840	1,1	0,31	2,42	4,62
0,01	1,2	-850		0,34	8,34	4,17
0,02	3,2	-870		0,25	9,85	5,34
0,05	5,1	-890		0,13	15,3	5,67

При швидкостi розгортки потенцiалу 10 мВ/с спостерiгається залежнiсть струму пiка вiд концентрацiй $CoSO_4$, яка має лiнійний характер i перетинає початок координат.

На пiдставi вивчених залежностей струму пiка вiдновлення iонiв кобальту вiд швидкостi поляризацiї встановлена лiнійна залежнiсть I_p вiд $s^{1/2}$ з початку координат. На вiдмiну вiд попереднього графiку I_p вiд $s^{1/2}$ не залежить вiд s . Завдяки залежностi $\lg I_p$ вiд $\lg s$ можна визначити критерiй Семерано, який в даному випадку дорiвнює 0,5. В той же час потенцiал пiка з ростом швидкостi поляризацiї також має лiнійний характер.

Характеристичнi кiнетичнi залежностi, отриманi за результатами аналізу катодних поляризацiйних кривих в розчинi 1 моль/дм³ Na_2SO_4 при варiюваннi концентрацiї сульфату кобальту, дозволили встанови-

ти, що вiдновлення iонiв кобальту лiмiтується переносом двох електронiв, незворотною реакцiєю.

На пiдставi рiвняння Рендлса-Шевчика [15] для необоротного процесу було визначено коефiцiєнт дифузiї електроактивної сполуки та за рiвнянням Я. Гошштейна [15], була розрахована константа швидкостi стадiї переносу заряду. Крім того, за кутовим коефiцiєнтом k в координатах $E_p - \lg s$ можна визначити добуток коефiцiєнта переносу на число електронiв (αz) необоротної стадiї.

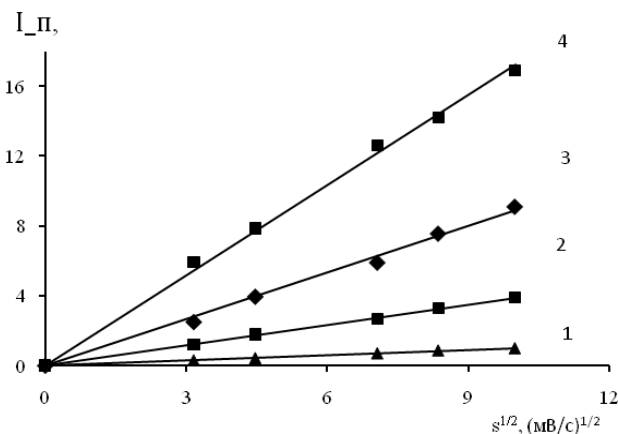


Рис. 1 – Залежнiсть струму пiку вiд швидкостi розгортки потенцiалу при $c(Na_2SO_4) = 0,1$ моль/дм³; $c(CoSO_4)$, моль/дм³: 1– $5 \cdot 10^{-3}$; 2– $1 \cdot 10^{-2}$; 3– $2 \cdot 10^{-2}$; 4– $5 \cdot 10^{-2}$

Кiнетичнi закономірностi вiдновлення iонiв кобальту в системi « $Na_2SO_4-CoSO_4$ -трилон Б» та « $Na_2SO_4-CoSO_4-(NH_4)_2SO_4$ »

Додавання до розчину солi кобальту трилону Б та $(NH_4)_2SO_4$ значною мiрою змiнює механiзм вiдновлення iонiв. У даному випадку залежнiсть струму пiка вiд концентрацiї має нелiнійний характер.

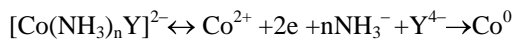
Встановлено вплив швидкостi розгортки на струм пiку, який має лiнійну залежнiсть, але не з початку координат. Значення функцiї $I_p/s^{1/2}$ зменшується з ростом швидкостi поляризацiї, а кутовий коефiцiєнт нахилу прямих в координатах $\lg I_p - \lg s$ дорiвнює приблизно 0,5. Електродний потенцiал в той час також залежить вiд швидкостi розгортки та має не лiнійний характер.

Така поведiнка зазвичай характерна для випадкiв, коли механiзм реакцiї визначається попередньою хiмiчною реакцiєю першого порядку. Оборотно хiмiчна реакцiя, необоротне перенесення електронiв.

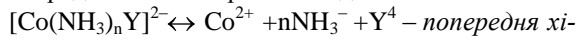
Кiнетичнi закономірностi вiдновлення iонiв кобальту в системi « $Na_2SO_4-CoSO_4$ -трилон Б – $(NH_4)_2SO_4$ »

Залежнiсть струму пiка вiд швидкостi розгортки потенцiалу в координатах $I_p - s^{1/2}$ вибудовуються на пряму лiнiю, яка не перетинає початок координат. Значення критерiю Семерано виявилось близьким до 0,5. Значення $I_p/s^{1/2}$ змiнюється iз значенням швидкостi поляризацiї. Потенцiал пiка E_p iз зростанням s зсувається в область бiльш негативних значень.

Механiзм вiдновлення iонiв кобальту в полiлігандному електролiтi має такий вигляд:



В представленні окремих стадій:



мічна стадія



Визначення енергії активації та порядку реакції

За допомогою залежності логарифма густини струму від температур розрахована енергія активації. Згідно табличним значенням температурний коефіцієнт дорівнює 1,4 – лімітуючою стадією процесу в системі « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$ » є електрохімічна стадія. Енергія активації для систем « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{трилон Б}$ » та « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ » склала 38,89/39,94 кДж/моль. Температурний коефіцієнт дорівнює 1,6 – лімітуючою стадією процесу є хімічна. В системі « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{трилон Б} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ » процес також лімітується хімічною стадією.

Із залежності $\lg I - \lg c$ визначено порядок реакції. Для системи « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$ » дорівнює 1,184 – відновлення іонів кобальту відбувається за простим механізмом. При додаванні трилона Б та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ значення порядку реакції має негативне значення (-0,8818/-0,7524), що свідчить про складний механізм процесу. Одержані результати розрахунків вказують на багатостадійність перебігання процесу, тобто процес ускладнений проміжними стадіями виділення водню.

Електрохімічна поведінка системи « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ »

Відновлення окремих складових сплаву Со–Мо відбувається за різними механізмами, зокрема цікавить поведінка сполук Мо в кислому середовищі. На отриманих поляризаційних залежностях із одержаних кривих можемо зробити висновок, що відбувається відновлення сполук молібдену до проміжного ступеня окислення, візуально спостерігається утворення молібденової сині. Процес спроводжується активним виділенням водню. Збільшення або зменшення рН на 1 не приводить до значних змін. Візуально спостерігається підвищення та зниження висоти хвилі.

Висновки

Таким чином встановлені закономірності електрохімічного відновлення катіонів кобальту та молібдат-іонів, яке перебігає стадійно з дисоціацією полілігандного комплексу, що обумовлює збільшення перенапруги відновлення катіону та, створює передумови для осадження покриття з великим вмістом тугоплавкого елемента. Показано, що відновлення молібдат-іонів до проміжних ступенів окислення перебігає в кислих розчинах, які є перспективними для електролізу Со–Мо сплаву. Розраховані енергія активації та порядки реакції.

Список літератури

1. Пат. 92758, Україна, МПК (2006.01), C25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Помощник Л. О., Штефан В. В., Стеценко Г. В. – № а201307706 ; опубл. 10.09.2014. Бюл. № 17.
2. Subramania A., Sathiyapriya A. R., Muralidharan V. S. Electro-catalytic cobalt-molybdenum alloy deposits // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2843–2847.
3. Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С., Дикусар А. И. Электроосаждение сплавов Со–Мо из цитратно-

пирофосфатного электролита // УКР. ХИМ. ЖУРН. 2008. Т. 74. № 3. С. 44–48.

4. Кузнецов В. В., Бондаренко З. В., Пшеничкина Т. В., и др. Электроосаждение сплава Со–Мо из аммиачно-цитратного электролита. Электрохимия. 2007. 43. вып. 3. С. 367–372.
5. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. Electrolytic Deposition of Highly Hard Coatings of a Cobalt–Molybdenum Alloy // MaterSci. 2017. V. 52. P. 1–8.
6. Shtefan V., Yepifanova A., Berezovskyi I., Shkolnikova T. Study of morphology and microhardness of Co–Mo alloys films // XI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May15–20, 2017.: materials. Ivano-Frankivsk. 204 p.
7. Штефан В. В., Епифанова А. С., Мануйлов А. М., и др. Вольтамперометрия d4 – d10 металлов // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. док. Междунар. науч. - техн. конф., 24–25 ноября 2016.: Минск: БГТУ, 2016. 335с.
8. Gomez E., Pellicer E., Duch M., etc. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation. Electrochim. Acta. 2006. V. 51.– P. 3214–3222.
9. Японцева Ю. С., Дикусар А. И., Кублановский В. С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Со–W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита // Электронная обработка материалов. 2014. 50(4). С. 49–55.
10. Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С. Сплавы Со–Мо электроосаждены из полилігандного электроліту. Тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених. 2007, Київ, С. 88.
11. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of Co–Mo Alloys Electrodeposited on a Citrate–Pyrophosphate Electrolyte. Electroanalysis. 2014. 5. P. 372–378.
12. Пат. 112925, Україна, МПК (2006.01), C25D 3/56. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Штефан В. В., Епифанова А. С., Креч А. В. Опубл. 10.11.2016; Бюл. № 21.
13. Паутов В. Н. Краткий курс физической химии : учебное пособие. Ч. 4. Методы решения задач по термодинамике и кинетике. Новосибирск.: Изд-во НГТУ, 2003. 132 с.
14. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 849 с.
15. Бонд А. М. Полярнографические методы в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 328 с.

References (transliterated)

1. Pat. 92758, Ukraine, IPC (2006.01), C25D 3/52. Elektrolit for deposited pokrittya cobalt molibden / Pomoshnik L. O., Stefan V. V., Stetsenko G. V. - № a201307706; publ. 09/10/2014. Bul. No. 17.
2. Subramania A., Sathiyapriya A. R., Muralidharan V. S. Electro-catalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. R. 2843–2847.
3. Gromova V. A., Yapontsev Yu. S., Kublanovsky V. S., Dikusar A. I. Electrodeposition of Co–Mo alloys from citrate-pyrophosphate electrolyte. UKR. Chem JOURNAL. 2008. T. 74. № 3. P. 44–48.
4. Kuznetsov V. V., Bondarenko Z. V., Pshenichkina T. V. et al. Electrodeposition of Co–Mo alloy from ammonium citrate electrolyte, Electrochemistry. 2007. 43. Vol. 3. p. 367–372.
5. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. Electrolytic Deposition of the Highly Hard Coatings of a Cobalt – Molybdenum Alloy. MaterSci. 2017. Vol. 52. P. 1–8.
6. Shtefan V., Yepifanova A., Berezovskyi I., Shkolnikova T. Study of morphology and Co–Mo alloys films // XI International, May15–20, 2017. : materials. Ivano-Frankivsk. 204 p.
7. Stefan V. V., Epifanova A. S., Manuilov A. M., et al. Voltage d4 - d10 of metals // Modern electrochemical technologists and equipment: mater. Doc. International scientific-tech. Conf., November 24–25, 2016.: Minsk: BSTU, 2016. 335 s.
8. Gomez E., Pellicer E., Duch M., etc. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation. Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 3214–3222.
9. Yapontsev Yu. S., Dikusar A. I., Kublanovsky V. S. Study of the composition, corrosion and catalytic properties of Co–W alloys, electrodeposited from citrate-pyrophosphate electrolyte // Electronic processing of materials. 2014. 50 (4). pp. 49–55.
10. Gromova V. A., Yapontseva Yu. S., Kublanovsky V. S. Splavi So–Mo elektroosadzheni iz poliligandno elektrolytu. Tezi add. II All-Round science.-practical. conf. young people 2007, Kiev, C. 88.
11. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of

- Co-Mo Alloys Electrodeposited by Citrate-Pyrophosphate Electrolyte // *Electrocatalysis*. 2014. Vol. 5. p. 372–378.
12. Pat. 112925, Ukraine, IPC (2006.01), C25D 3/56. Elektrolit for deposited pokryttya cobalt-molibden / Stefan V. V., Epifanova A. S., Krech A. V. Publ. November 10, 2016; Bul. No. 21
13. Pautov V. N. A short course in physical chemistry: a textbook. Part 4. Methods for solving problems in thermodynamics and kinetics. - Novosibirsk.: Publishing house of the NSTU, 2003. 132 p.
14. K. Fetter. *Electrochemical kinetics*. M.: Chemistry, 1967. 849 p.
15. Bond A.M. *Polarographic methods in analytical chemistry: Trans. from English*. M.: Chemistry, 1983. 328 p.

Надійшла (received) 28.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Штефан Вікторія Володимирівна (Штефан Вікторія Владимировна, Shtefan Viktoriia) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач відділу аспірантури; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0631-8717>; e-mail vvshstefan@ukr.net.

Єпіфанова Анастасія Сергіївна (Епифанова Анастасия Сергеевна, Yepifanova Anastasiia) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірантка; м. Харків, Україна; e-mail: anastasiia.epifanova@gmail.com.

Кобзев Олександр Вікторович (Кобзев Александр Викторович, Kobziiev Oleksandr) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2048-5685>; e-mail alekoua1972@gmail.com.

Метеньканич Мирослава Михайлівна (Метеньканич Мирослава Михайловна, Metenkanych Myroslava) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студентка; м. Харків, Україна; e-mail: myrosyaaa@ukr.net.