

DOI: 10.31319/2519-2884.45.2024.22

УДК 669.053.4

**Скнар Ю.Є.**, д.х.н., професор, ORCID: 0000-0002-1188-3684, e-mail: yurisknar@gmail.com**Поліщук Ю.В.**, к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-1552-4117, e-mail: yu.v.polishchuk@ust.edu.ua**Скнар І.В.**, к.х.н., доцент, ORCID: 0000-0001-8433-1285, e-mail: irinasknar202@gmail.com**Нефедов В.Г.**, д.т.н., професор, ORCID: 0009-0001-5335-7738, e-mail: vnefedov@i.ua

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро

**Sknar Yurii**, Doctor of chemical sciences, Professor, Head of the Department of processes, apparatus and general chemical technology**Polishchuk Yuliya**, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology**Sknar Iryna**, Candidate of chemical sciences, Associate Professor of the Department of processes, apparatus and general chemical technology**Nefedov Volodymyr**, Doctor of technical sciences, Professor, Head of the research laboratory of battery systems and energy

Ukrainian State University of Science and Technology, Dnipro

### ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СПЛАВУ Ni-Fe ЗА ПРИСУТНОСТІ ОРГАНІЧНОГО МОДИФІКАТОРУ

*Досліджено кінетичні закономірності електроосадження сплаву Ni-Fe в залежності від умов проведення процесу. Встановлено інгібуючий ефект сахаринату натрію на виділення сплаву з пріоритетним гальмуванням електроосадження заліза в сплав. Встановлено вплив сахаринату натрію на внутрішні напруги сплаву Ni-Fe в залежності від концентрації модифікатора та густини струму електроосадження. Показано, що мінімальні внутрішні напруги, на рівні 20–40 МПа, досягаються при використанні сахарин ату натрію концентрацією 10–30 ммоль/л в діапазоні густин струму 3–7 А/дм<sup>2</sup>.*

**Ключові слова:** електроосадження; сплав Ni-Fe; сахаринат натрію; внутрішні напруги.

*The kinetic regularities of Ni-Fe alloy electrodeposition depending on the process conditions were investigated. The inhibitory effect of sodium saccharinate on the release of the alloy with priority inhibition of iron electrodeposition into the alloy was determined. The influence of sodium saccharinate on the internal voltages of Ni-Fe alloy depending on the concentration of the modifier and the current density of electrodeposition was determined. It was shown that the minimum internal voltages at the level of 20–40 MPa are achieved when using sodium saccharinate with a concentration of 10–30 mmol/l in the range of current densities of 3–7 A/dm<sup>2</sup>.*

**Keywords:** electrodeposition; Ni-Fe alloy; sodium saccharinate; internal stresses.

### Постановка проблеми

Електрокаталітичне розкладання води представляється одним із найбільш перспективних способів генерації чистого водню, який розглядається, як альтернатива викопному паливу в енергетиці найближчого майбутнього [1, 2]. Наразі, найефективнішими комерційними електрокаталізаторами виділення водню є матеріали на основі благородних металів, зокрема платина, висока вартість якої спонукає до пошуку більш доступних каталітичних матеріалів. На роль останніх можуть претендувати сплави на основі металів групи феруму, сплави металів групи феруму з тугоплавкими металами та оксидні композиції. Вельми привабливим з економічної точки зору виглядає застосування в якості електрокаталізатору виділення водню сплавів на основі групи феруму, зокрема сплаву Ni-Fe. Електрокаталітичні властивості такого матеріалу по відношенню до реакції виділення водню визначаються складом та структурою сплаву.

Найбільш керованим та прецизійним способом формування сплаву Ni-Fe є його електроосадження із розчинів солей відповідних металів. Отже, з огляду на вищесказане, актуальною

науково-технічною задачею є визначення закономірностей процесу електросинтезу сплаву Ni-Fe. Отримані результати стануть підґрунтям створення новітніх технологій формування висококоєфективних та економічно доступних електродкаталізаторів виділення водню.

#### **Аналіз останніх досліджень та публікацій**

Використання сплаву Ni-Fe в якості електродкаталітичного матеріалу для електрохімічного виділення водню є перспективним з огляду на помірну ціну такого каталізатору та високу каталітичну активність при розкладанні води в лужних електролітах [3].

Автори [4] показали, що електродкаталітична активність по відношенню до виділення водню в розчині 1М КОН для сплаву Ni-Fe є вищою за відповідну характеристику для нікелю та заліза. Повідомляється, що найбільшу електродкаталітичну активність в умовах експерименту проявив сплав, отриманий при мольному співвідношенні іонів нікелю і феруму в електроліті осадження 4:6. В роботі [5] покриття зі сплаву Ni-Fe електроосаджували із сульфатних електролітів в різних мольних співвідношеннях прекурсорів. Співвідношення Ni/Fe склали 1:3, 1:1 і 3:1. Показано, що електродкаталізатор Ni-Fe, отриманий із електроліту зі співвідношенням Ni/Fe 3:1 має відмінні електродкаталітичні властивості по відношенню до реакції виділення водню в електроліті 1М КОН. Густина струму виділення водню, що дорівнює 10 мА/см<sup>2</sup>, досягається при перенапрузі 133 мВ. Такі значення перенапруги є нижчими порівняно з перенапругою, отриманою на покриттях, які були електроосажені при співвідношенні Ni/Fe 1:3 та 1:1. Відповідні значення перенапруги склали 225 та 342 мВ. Як бачимо, електродкаталітична активність сплавів Ni-Fe є функцією, зокрема складу сплаву, який визначається співвідношенням прекурсорів в електроліті електроосадження покриттів.

Слід зазначити, що однією з важливих проблем, які постають при електрохімічному синтезі електродкаталізаторів Ni-Fe, виступають високі внутрішні напруги отримуваних покриттів [6]. Внутрішні напруги таких покриттів викликають стресову корозію і призводять до суттєвого зниження строку служби електродкаталізаторів. Для зниження внутрішніх напруг електроосаджених покриттів нікелю та сплавів на його основі, як правило, використовуються добавки до електроліту електроосадження сульфурвмісних органічних сполук, зокрема сахаринат натрію [7].

Таким чином, аналітичний моніторинг наукових трендів сучасності показав, що електродкаталітичні і фізикохімічні властивості сплаву Ni-Fe залежать від умов електросинтезу покриття і важливим є саме поєднання оптимального складу сплаву з його стійкістю до експлуатаційної деградації.

#### **Формулювання мети дослідження**

Метою роботи було вирішення наступних задач:

визначити кінетику електроосадження сплаву Ni-Fe в залежності від концентрації іонів сплавоутворюючих компонентів в електроліті електроосадження;

встановити вплив концентрації сахаринату натрію на кінетику електроосадження сплаву Ni-Fe;

дослідити залежність складу Ni-Fe від вмісту іонів феруму та сахаринату натрію в електроліті при сталій концентрації іонів нікелю;

визначити вплив сахаринату натрію на внутрішні напруги сплаву Ni-Fe.

#### **Виклад основного матеріалу**

Дослідження процесу електроосадження сплаву Ni-Fe проводили з електроліту, що містить 1 моль/л NiSO<sub>4</sub> та змінну концентрацію FeSO<sub>4</sub>. Підтримання кислотності електроліту на рівні pH3 реалізовувалось за використання 0,7 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Депасиватором нікелевого аноду виступали хлорид-іони, що додавались в електроліт з 0,3 моль/л NaCl. Температура електролізу складала 333 К. В якості модифікатора електролітичного покриття сплавом Ni-Fe використовували сахаринат натрію.

Вміст заліза у сплаві визначали фотоколориметрично роданідним методом. Вольтамперограми було отримано з використанням потенціостату MTech SPG-500fast. Усі значення потенціалів електрода наведені щодо нормального водневого електрода. Внутрішні напруги визначали методом гнучкого катода.

Відомо [8], що при електроосадженні сплаву Ni-Fe, як і інших металів групи феруму спостерігаються аномальні ефекти пріоритетного електровідновлення в сплав менш благородного металу. Отже, в потенціостатичних умовах швидкість розряду нікелю в сплав повинна

зменшуватися порівняно з осадженням індивідуального металу, а швидкість розряду іонів феруму збільшуватиметься. Як видно з рис. 1, при додаванні до електроліту нікелювання іонів феруму відбувається зсув вольтамперограми в бік більш негативних потенціалів. Це вказує на те, що виділення сплаву відбувається при потенціалах більш негативних ніж виділення нікелю і при більш позитивних ніж виділення заліза. Збільшення концентрації іонів феруму в електроліті приводить до зсуву вольтамперограм ближче до кривої виділення заліза.

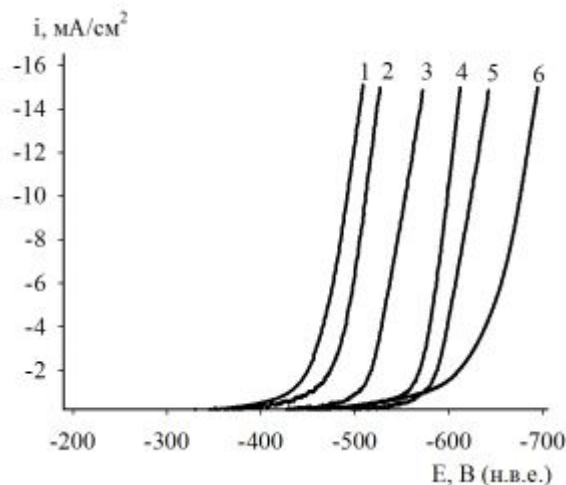


Рис. 1. Вольтамперограми виділення нікелю, заліза та сплаву Ni-Fe з електролітів, що містять, моль/л: 1 —  $1,00 \text{ Ni}^{2+}$ ; 2 —  $1,00 \text{ Ni}^{2+} + 0,05 \text{ Fe}^{2+}$ ; 3 —  $1,00 \text{ Ni}^{2+} + 0,07 \text{ Fe}^{2+}$ ; 4 —  $1,00 \text{ Ni}^{2+} + 0,09 \text{ Fe}^{2+}$ ; 5 —  $1,00 \text{ Fe}^{2+}$ ; 6 —  $1,00 \text{ Ni}^{2+} + 0,09 \text{ Fe}^{2+} + 10 \text{ ммоль/л}$  сахаринату натрію

Такий механізм утворення електролітичного сплаву Ni-Fe обумовлює значну відмінність між співвідношеннями концентрацій металів в електроліті та в сплаві. Збільшення концентрації іонів феруму в електроліті при фіксованій концентрації іонів нікелю приводить до підвищення вмісту заліза у сплаві (рис. 2). У той же час, з підвищенням густини струму осадження спостерігається деяке зниження масової частки заліза в осаді. Останнє спостерігається в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій іонів феруму. Отже, при керованому електросинтезі сплаву Ni-Fe із заданим складом факторами впливу є концентрація іонів сплавотвірних компонентів в електроліті електроосадження та густина струму виділення покривів сплавом Ni-Fe.

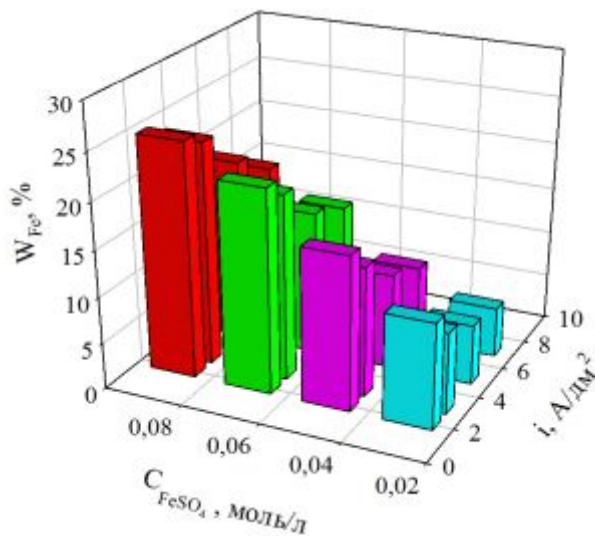


Рис. 2. Залежність вмісту заліза в сплаві Ni-Fe від густини струму та концентрації  $\text{FeSO}_4$  в електроліті електроосадження

Гальванічний сплав Ni-Fe, який осаджується з електроліту без органічних модифікаторів, характеризується незадовільними фізико-механічними властивостями. У покриттях товщиною 5 мкм внутрішні напруги розтягування досягають 700 МПа, що при товщині 25 мкм призводить до їх розтріскування. Для отримання покриттів сплавом Ni-Fe із прийнятними фізико-механічними характеристиками необхідно в базовий електроліт вводити спеціальні органічні модифікатори. В даній роботі в якості такого компоненту електроліту електроосадження сплаву було використано сахаринат натрію. Введення модифікатора в електроліт істотно не впливає на характер залежності вмісту заліза в сплаві від густини струму (рис. 3). Проте, у порівнянні з електролітом без сахаринату натрію, сплав збагачується нікелем. Відповідно, вміст заліза в сплаві падає.

Введення модифікатору в електроліт для одержання сплаву Ni-Fe приводить до зростання поляризації при виділенні сплаву (рис. 1, крива б), що, очевидно, обумовлено адсорбцією органічної сполуки на металі у процесі електролізу. Оскільки механізм електроосадження нікелю і заліза передбачає утворення адсорбованих на поверхні катоду інтермедіатів, адсорбція органічної речовини змінює кількісне співвідношення інтермедіатів феруму і нікелю на поверхні електрода, що і приводить до зміни парціальних струмів виділення компонентів сплаву.

Сахаринат-аніон адсорбується на катодній поверхні і підлягає електрохімічному перетворенню, в результаті якого сульфур, що входить до його складу, потрапляє в металевий осад. Наявність сульфору в кристалічній ґратці сплаву викликає структурні зміни, що позначаються на внутрішніх напругах сплаву. Як видно з рис. 4, при концентрації модифікатора 10 ммоль/л, покритви осаджені при густині струму 2 А/дм<sup>2</sup> характеризуються внутрішніми напругами близько 83 МПа, що в понад сім разів менше порівняно з внутрішніми напругами сплаву Ni-Fe, отриманому без модифікатору.

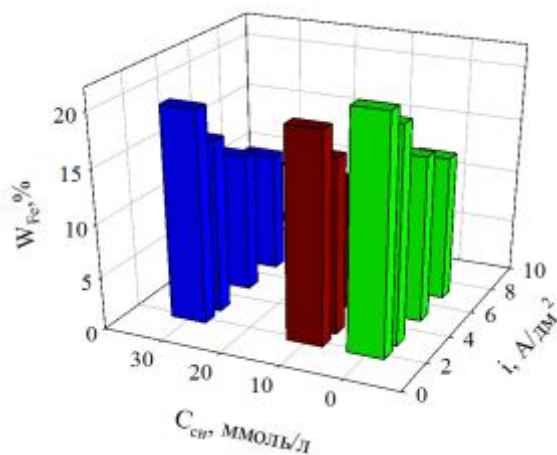


Рис. 3. Залежність вмісту заліза в сплаві Ni-Fe від густини струму та концентрації сахаринату натрію (СН) в електроліті електроосадження, що містить 0,09 моль/л Fe<sup>2+</sup>

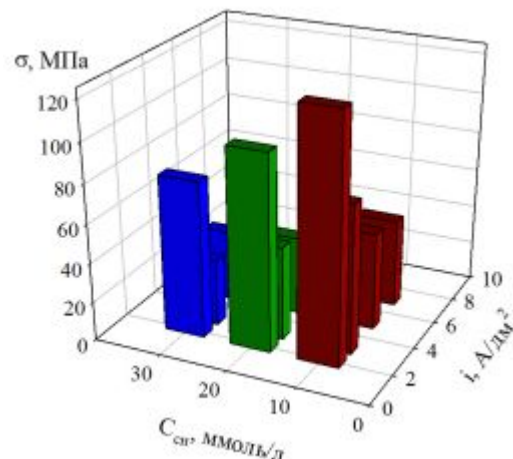


Рис. 4. Залежність вміст внутрішніх напруг покриттів сплавом Ni-Fe від густини струму та концентрації сахаринату натрію (СН) в електроліті електроосадження, що містить 0,09 моль/л Fe<sup>2+</sup>

Збільшення концентрації сахаринату натрію в електроліті приводить до зменшення внутрішніх напруг в покриттях сплавом Ni-Fe. Додавання до електроліту 30 ммоль/л модифікатору сприяє зменшенню внутрішніх напруг майже вдвічі порівняно з осадами, отриманими при концентрації 10 ммоль/л сахаринату натрію. Суттєвий вплив на ефективність дії модифікатору чинить густина струму електроосадження сплаву Ni-Fe. Найбільші внутрішні напруги спостерігаються в осадах, отриманих при низькій густині струму, яка дорівнює 2 А/дм<sup>2</sup>. Збільшення густини струму електроосадження сплаву викликає стрімке зменшення внутрішніх напружень із виходом на практично сталі значення в діапазоні густин струму 3—7 А/дм<sup>2</sup>.

Отже, наявність в електроліті електроосадження сплаву Ni-Fe модифікатора сахаринату натрію певною мірою впливає на склад сплаву і суттєво знижує внутрішні напруги. Значущим додатковим параметром, що визначає дію модифікатору виступає густина струму електроосадження.

### Висновки

Визначено кінетичні закономірності електроосадження сплаву Ni-Fe в залежності від вмісту в електроліті іонів  $Fe^{2+}$ . Показано, що виділення сплаву відбувається в області потенціалів, що є проміжною по відношенню виділення нікелю та заліза. Збільшення концентрації іонів феруму з 0,05 до 0,09 моль/л викликає зсув вольтамперограми виділення сплаву в бік негативних потенціалів на 100 мВ.

Встановлено, що вміст заліза в сплаві Ni-Fe значною мірою залежить як від концентрації прекурсорів в електроліті, так і від густини струму електроосадження. Причому ці залежності антибатні.

Використання в якості модифікатору органічної сполуки сахаринату натрію приводить до певного зменшення вмісту заліза в сплаві і значного зниження внутрішніх напруг осадів. При додаванні до електроліту електроосадження сплаву Ni-Fe 10 ммоль/л сахаринату натрію відбувається зменшення внутрішніх напруг з 700 МПа до 83 МПа. Встановлено, що при густині струму понад 3 А/дм<sup>2</sup> ефективність сахаринату натрію в сенсі зменшення внутрішніх напруг покриттів сплавом Ni-Fe зростає вдвічі.

### Список використаної літератури

1. Li Y., Sun Y., Qin Y., Zhang W., Wang L., Luo M., Yang H., Guo S. Recent Advances on Water - Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble - Metal - Based Nanostructured Materials. *Advanced Energy Materials*. 2020. Vol. 10 (11). 1903120. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>
2. Zhao G., Rui K., Dou S.X., Sun W. Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Advanced Functional Materials*. 2018. Vol. 28 (43). 1803291. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803291>
3. Li D., Liu H., Feng L. A Review on Advanced FeNi-Based Catalysts for Water Splitting Reaction. *Energy Fuels*. 2020. Vol. 43 (11). P. 13491–13522. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03084>
4. Solmaz R., Kardaş G. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54(14). P. 3726–3734. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.064>
5. Messaoudi Y., Belhadj H., Khelladia M. R., Azizi A. Rational design of NiFe alloys for efficient electrochemical hydrogen evolution reaction: effects of Ni/Fe molar ratios. *RSC Advance*. 2022. Vol. 12. P. 29143-29150. <https://doi.org/10.1039/d2ra05922c>
6. Wu Y., Ji B., Wang W. Reducing the Internal Stress of Fe-Ni Magnetic Film Using the Electrochemical Method. *Processes*. 2021. Vol. 9 (11). 1883. <https://doi.org/10.3390/pr9111883>
7. Mbugua N.S., Kang M., Zhang Y., Ndiithi N.J., Bertrand G.V., Yao L. Electrochemical Deposition of Ni, NiCo Alloy and NiCo–Ceramic Composite Coatings – A Critical Review. *Materials*. 2020. 13 (16). 3475. <https://doi.org/10.3390/ma13163475>
8. Nakano H., Matsuno M., Oue S., Yano M., Kobayashi S., Fukushima H. Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions. *Materials Transactions*. 2004. Vol. 45 (11), P. 3130-3135. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3130>

### ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF A Ni - Fe ALLOY IN THE PRESENCE OF ORGANIC MODIFIER

#### Abstract

The article is devoted to one of the most urgent scientific and technical problems, which consists in the creation of the latest technologies for the synthesis of electrocatalysts for the release of hydrogen, as an ecologically clean, renewable source of energy. Currently, the most effective commercial electrocatalysts for hydrogen evolution are materials based on noble metals, in particular pla-

tinum, whose high cost prompts the search for more affordable catalytic materials. Alloys based on metals of the ferrum group, alloys of metals of the ferrum group with refractory metals and oxide compositions can claim the role of the latter. From an economic point of view, the use of alloys based on the ferrum group, in particular the Ni-Fe alloy, as an electrocatalyst for the release of hydrogen looks very attractive. The electrocatalytic properties of such a material in relation to the reaction of hydrogen evolution are determined by the composition and structure of the alloy.

The most controlled and precise way of forming the Ni-Fe alloy is its electrodeposition from solutions of salts of the corresponding metals. Therefore, in view of the above, an urgent scientific and technical task is to determine the regularities of the electrosynthesis process of the Ni-Fe alloy. The obtained results will become the basis for the creation of the latest technologies for the formation of highly efficient and economically available electrocatalysts for the release of hydrogen.

### References

- [1] Li, Y., Sun, Y., Qin, Y., Zhang, W., Wang, L., Luo, M., Yang, H., & Guo S. (2020). Recent Advances on Water - Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble - Metal - Based Nanostructured Materials. *Advanced Energy Materials*, Vol. 10 (11), 1903120. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>
- [2] Zhao, G., Rui, K., Dou, S.X., & Sun W. (2018). Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Advanced Functional Materials*, Vol. 28 (43), 1803291. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803291>
- [3] Li, D., Liu, H., & Feng, L. (2020). A Review on Advanced FeNi-Based Catalysts for Water Splitting Reaction. *Energy Fuels*, Vol. 43 (11), P. 13491–13522. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03084>.
- [4] Solmaz R., & Kardaş G. (2009). Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, Vol. 54(14), P. 3726–3734. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.064>.
- [5] Messaoudi, Y., Belhadj, H., Khelladia, M.R., & Azizi, A. (2022). Rational design of NiFe alloys for efficient electrochemical hydrogen evolution reaction: effects of Ni/Fe molar ratios, *RSC Advance*, Vol. 12, P. 29143-29150. <https://doi.org/10.1039/d2ra05922c>.
- [6] Wu, Y., Ji, B., & Wang, W. (2021). Reducing the Internal Stress of Fe-Ni Magnetic Film Using the Electrochemical Method. *Processes*, Vol. 9 (11), 1883. <https://doi.org/10.3390/pr9111883>
- [7] Mbugua, N.S., Kang, M., Zhang, Y., Ndiithi, N.J., Bertrand, G.V., & Yao L. (2020). Electrochemical Deposition of Ni, NiCo Alloy and NiCo–Ceramic Composite Coatings – A Critical Review. *Materials*, 13 (16), 3475. <https://doi.org/10.3390/ma13163475>
- [8] Nakano, H., Matsuno, M., Oue, S., Yano, M., Kobayashi, S., Fukushima, H. (2004). Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions. *Materials Transactions*, Vol. 45 (11), P. 3130-3135. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3130>

Надійшла до редколегії 00.10.2024