

**Голянин Константин Евгеньевич**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
СИСТЕМ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕН И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ  
ПОЛУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**02.00.05 – электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**Москва - 2013**

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,  
**Кузнецов Виталий Владимирович**  
доцент кафедры общей и неорганической химии  
Российского химико-технологического университета  
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,  
**Гамбург Юлий Давидович**  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
поверхностных слоев Института физической химии и  
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

кандидат химических наук, доцент,  
**Смарыгин Сергей Николаевич**  
заведующий кафедрой неорганической  
и аналитической химии  
РГАУ – МСХА имени К.А.Тимирязева

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново)

Защита диссертации состоится «19» декабря 2013 г., в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан «\_\_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Шаталов К.И.

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность проблемы.**

При решении проблем разработки и производства каталитических и электрокаталитических материалов для различных приложений возникает задача создания эффективных и устойчивых систем. В частности, остро стоит проблема замены дефицитной платины на катализаторы, не содержащие благородных металлов. Для их получения широко используются различные методы: химическое осаждение, напыление катализатора на носитель, высокотемпературные методы и др. Электрохимические методы синтеза катализаторов используются относительно редко, хотя их несомненным преимуществом является возможность прямого управления процессом получения материала посредством задания величины электродного потенциала. Следует отметить, что при электрокристаллизации также могут быть получены наноструктурированные системы, что важно с точки зрения создания новых материалов для гетерогенного катализа и электрокатализа.

Относительно малая распространенность электрохимических методов создания каталитических систем связана, в первую очередь, с отсутствием или недостаточной полнотой необходимой информации о механизме реакций, происходящих в процессе синтеза, а также о составе и структуре получаемых осадков. В результате свойства материалов, полученных электролизом, часто весьма далеки от оптимальных. По этой причине задача всестороннего исследования процессов электроосаждения, состава и свойств получаемых электродных осадков является актуальной.

Системы, включающие Mo (W) и металлы группы железа, привлекают внимание исследователей в связи с тем, что сплавы этих металлов проявляют высокую каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода. Однако до сих пор нет определенной ясности в вопросе о том, чем именно могут быть вызваны высокие скорости выделения водорода на таких катодах: собственным электрокаталитическим эффектом материала или высокой удельной площадью поверхности электрода. Кроме того, необходимые сведения об устойчивости Fe–Mo сплавов в процессе электролиза в щелочных растворах, чаще всего применяемых на практике для электрохимического выделения водорода, на сегодняшний день явно недостаточны.

Имеются многочисленные сообщения о перспективности использования катализаторов, содержащих железо и молибден, в различных процессах гетерогенного катализа: реакции Фишера-Тропша, окислении метанола в формальдегид и др. Авторы публикаций подчеркивают, что определяющее влияние на активность катализаторов оказывают состав их поверхностных слоев и валентное состояние химических элементов в них.

Электроосаждение сплавов Fe–Mo относится к процессам так называемого «индуцированного осаждения»: известно, что в отсутствие металла группы железа получение металлического молибдена электролизом водных растворов практически невозможно, в то время как в присутствии металла-соосадителя (Ni, Co, Fe) становится возможным электроосаждение сплавов, содержащих молибден в металлическом состоянии. Поскольку механизмы реакций, протекающих в процессе электрохимического получения таких сплавов, до сих пор окончательно не установлены, то, в большинстве случаев, именно по этой причине бывает крайне трудно предсказать точный химический состав и свойства катодных осадков. Таким образом, по совокупности причин, экспериментальные исследования свойств осадков металлов группы железа с молибденом представляются актуальными.

### **Цель работы.**

Электрохимический синтез сплава железо-молибден и изучение состава, структуры и свойств полученных осадков.

### **Задачи исследования:**

1. Разработка процесса электрохимического синтеза сплавов Fe–Mo, получение необходимой информации о кинетике протекающих электродных реакций
2. Установление химического состава полученных катодных осадков, валентного состояния Fe и Mo в них, количества неметаллических включений, степени протекания процессов наводороживания при электрохимическом синтезе.
3. Получение информации о структуре и морфологии Fe–Mo сплавов, образующихся при электролизе водных растворов.

4. Определение электрокаталитической активности катодных осадков Fe–Mo в реакции выделения водорода в щелочной среде и их устойчивости в процессе электролиза.

### **Научная новизна**

1. Разработаны электролит и методика электрохимического получения Fe–Mo сплавов с высоким содержанием молибдена. Показано, что для приготовления цитратных растворов, используемых для электроосаждения в слабокислых средах, необходимо использовать соединения Fe(III).
2. Показано, что в широком интервале потенциалов электрода состав катодного осадка не зависит от  $E$ . Обнаружено, что в рабочей области потенциалов электрокристаллизации сплава практически не происходят реакции неполного восстановления Fe(III) и Mo(VI).
3. Установлено, что в процессе электроосаждения сплавов Fe–Mo из аммиачно-цитратных растворов практически не происходит включения углерода в состав катодных осадков, вызванного деструкцией цитрат-ионов на электроде. Обнаружено сильное наводороживание осадков Fe–Mo в процессе их электрохимического синтеза.
4. Установлено, что токи электрохимического выделения водорода на Fe–Mo осадках, получаемых электролизом цитратных растворов, превосходят скорости выделения водорода на индивидуальных железе и молибдене. Обнаружено, что в процессе электролиза происходит частичное растворение молибдена с поверхности электрода.

### **Практическая значимость**

1. Разработана методика получения сплавов Fe–Mo, содержащих до 40 ат. % Mo, из цитратных растворов.
2. Установлен химический состав поверхностных слоев осадков Fe–Mo, что важно для оценки перспектив их использования в качестве гетерогенных катализаторов.

3. Обнаружена каталитическая активность и достаточная устойчивость Fe–Mo катодов в реакции выделения водорода в щелочных средах.

#### **На защиту выносятся:**

1. Процесс электрохимического синтеза сплавов Fe–Mo из цитратных растворов и зависимости состава полученных осадков от условий электролиза.
2. Определение химического и фазового состава осадков Fe–Mo, получаемых электролизом цитратных растворов.
3. Установление электрокаталитической активности и оценка устойчивости полученных Fe–Mo катодов в реакции выделения водорода в щелочной среде.

#### **Личный вклад соискателя**

Автором диссертации проведены электрохимический синтез осадков Fe–Mo, исследование кинетики процессов электроосаждения и каталитических свойств полученного материала в реакции выделения водорода в щелочной среде. Кроме того, автор лично подготавливал образцы для физических и физико-химических методов исследования и интерпретировал полученные результаты.

#### **Апробация работы:**

Материалы диссертации докладывались на международной объединенной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 7-ой Международной выставке и конференции «Покрытия и обработка поверхности», научно-практической конференции «Коррозия металлов и антикоррозионная защита».

#### **Публикации:**

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК (две в российских журналах, одна – в международном).

#### **Структура и объем работы:**

Диссертационная работа изложена на 113 страницах и состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения экспериментальных данных, вы-

водов и списка литературы. Результаты экспериментов и их обсуждение приведены в трех главах, следующих за методической частью работы: Материал иллюстрирован 35 рисунками и 8 таблицами. Список литературы включает 178 работ.

### **Содержание работы:**

Во **Введении** освещается актуальность проблемы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируется цель работы.

В главе 1 (**«Обзор литературы»**) обсуждаются состояние соединений Fe(III) и Mo(VI) в водных растворах и их электрохимическое поведение, произведен анализ литературных данных о кинетике и механизмах процессов совместного («индуцированного» электровосстановления, обобщены литературные данные о структуре, морфологии, каталитической и электрокаталитической активности сплавов Fe–Mo, полученных электролизом.

В главе 2 (**«Методика эксперимента»**) описаны экспериментальные установки и реактивы, использованные в работе, методы синтеза сплавов Fe–Mo, а также физические и физико-химические методы их исследования.

В главе 3 (**«Процесс электрохимического получения сплавов Fe–Mo»**) был произведен выбор состава раствора, из которого возможно получение осадков Fe–Mo с относительно высоким (до 40 ат. %) содержанием молибдена. Согласно литературным данным, сплавы металлов группы железа с Mo и W целесообразно получать электроосаждением из растворов, содержащих лимонную кислоту (как источник цитрат-ионов) и ионы аммония. При подборе состава электролита было выяснено, что для этой цели не подходят соединения Fe(II). В присутствии цитрат-ионов окислительно-восстановительный потенциал пары Fe(III)/Fe(II) сильно смещается в отрицательную сторону, что вызвано существенно меньшими константами устойчивости цитратных комплексов Fe(II) по сравнению с Fe(III). В результате облегчается окисление соединений Fe(II) следами растворенного кислорода, остающегося в растворе даже после длительной продувки инертным газом (аргоном). Кроме того, было выяснено, что при рабочих значениях кислотности электролита (pH 3.0) происходит окисление цитратных комплексов Fe(II) соединениями Mo(VI). Это подтверждается появлением окраски раствора после смешения растворов, содержащих цитратные ком-

плексы Fe(II) и соединения Mo(VI). На спектрах полученных растворов можно выделить две полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}$  470 и 700 нм, которые соответствуют электронным переходам  $d_{xy} \dots d_{xz,yz}$  и  $d_{xy} \dots d_{x^2-y^2}$  комплексов молибденила (V). Следовательно, соединения Mo(V) действительно образуются в растворе. Из таких растворов путём электроосаждения можно получить осадки, содержащие очень незначительное количество молибдена. Следовательно, можно сделать вывод, что применение соединений Fe(II) для приготовления растворов, используемых для электроосаждения сплавов Fe–Mo нецелесообразно.

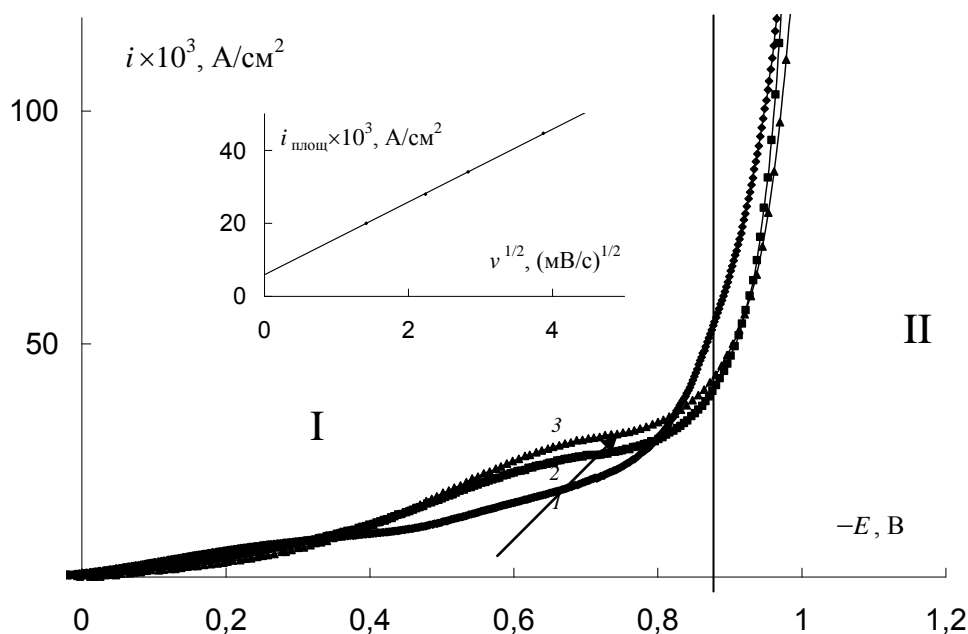


Рис.1 Потенциодинамические катодные кривые, полученные в аммиачно-цитратном растворе для электроосаждения сплава железо-молибден при различных скоростях развертки потенциала. рН 3.0. Основа – медь с предварительно нанесенным покрытием Fe–Mo (толщина 1 мкм). Скорость развертки потенциала (мВ/с): 1 – 2, 2 – 5, 3 – 8. Стрелка показывает смещение площадки предельного тока. Вертикальная линия разграничивает область потенциалов, в которой не происходит электроосаждения сплава (область I) и область, где электрокристаллизация сплава Fe–Mo происходит (область II).  
На вставке: зависимость плотности тока в площадке ( $E = 0.60 \dots -0.80$  В) от квадратного корня из скорости развертки потенциала.

На основании предварительных исследований был выбран следующий оптимальный состав раствора, используемого для получения сплавов Fe–Mo (моль/л):  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O} - 0.10$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times n\text{H}_2\text{O} - 0.04$ , лимонная кислота – 0.28,  $\text{NH}_4\text{Cl} - 0.20$ . рН 3.0. Поляризационная кривая, зафиксированная в этом растворе, состоит из двух



участков. Электроосаждение сплава Fe–Mo становится возможным лишь при  $E < -0.9$  В\*. В области менее отрицательных потенциалов происходят выделение водорода и процессы неполного восстановления Fe(III) и (или) Mo(VI). В области потенциалов  $\sim -0.6 \dots -0.8$  В на поляризационных кривых отмечается слабо выраженная площадка предельного тока; значения соответствующих этой площадке токов возрастают при увеличении скорости сканирования потенциала электрода (рис. 1, вставка).

По-видимому, появление площадки предельного тока вызвано наступлением диффузионных ограничений по соединениям Fe(III) или Mo(VI), о чем свидетельствует линейная зависимость между плотностью тока, соответствующего площадке, и квадратным корнем из скорости развертки потенциала. Однако аппроксимированная прямая не проходит через начало координат. Это вызвано тем, что параллельно с процессами неполного восстановления соединений железа и молибдена происходит процесс выделения водорода, для которого диффузионные ограничения в указанной области потенциалов не наблюдаются.

В области потенциалов электрохимического получения сплава выхода по току реакций электроосаждения железа и молибдена практически не зависят от величины электродного потенциала (табл. 1).

Табл. 1 Выхода по току реакций осаждения железа и молибдена при различных электродных потенциалах. Толщина осадка 10 мкм = 10000 нм.

–E, В	Выход по току %		
	Fe	Mo	Fe/Mo
0.92	1.8	2.7	1.3
0.95	6.8	10.5	1.3
0.97	7.7	11.2	1.4
1.01	8.2	12.4	1.3
1.08	7.9	12.9	1.2

Это обстоятельство связано с симбатностью хода парциальных поляризационных кривых электроосаждения железа и молибдена (рис.2). Характерно, что, несмотря на относительно низкую концентрацию соединений Mo(VI) в растворе,

\* - Здесь и далее все электродные потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.).

предельный ток на парциальных поляризационных кривых электроосаждения молибдена в сплав не наблюдается.

Существенная доля тока, протекающего через катод в процессе электрохимического синтеза сплавов Fe–Mo, расходуется на реакцию электрохимического выделения водорода, что может приводить к существенному наводороживанию катодных осадков. Характерно, что в области потенциалов электроосаждения сплавов Fe–Mo практически не происходят процессы неполного восстановления соединений Mo(VI) и Fe(III). Это подтверждается тем, что на электронных спектрах поглощения не появляется новых полос, которые были бы связаны с накоплением в катодите окрашенных соединений молибдена в более низких, чем +6, степенях окисления. Проведение качественного анализа также показало отсутствие соединений Fe(II) в катодите после электролиза. Продукты неполного восстановления железа и молибдена не включаются и в состав катодного осадка (см. ниже).

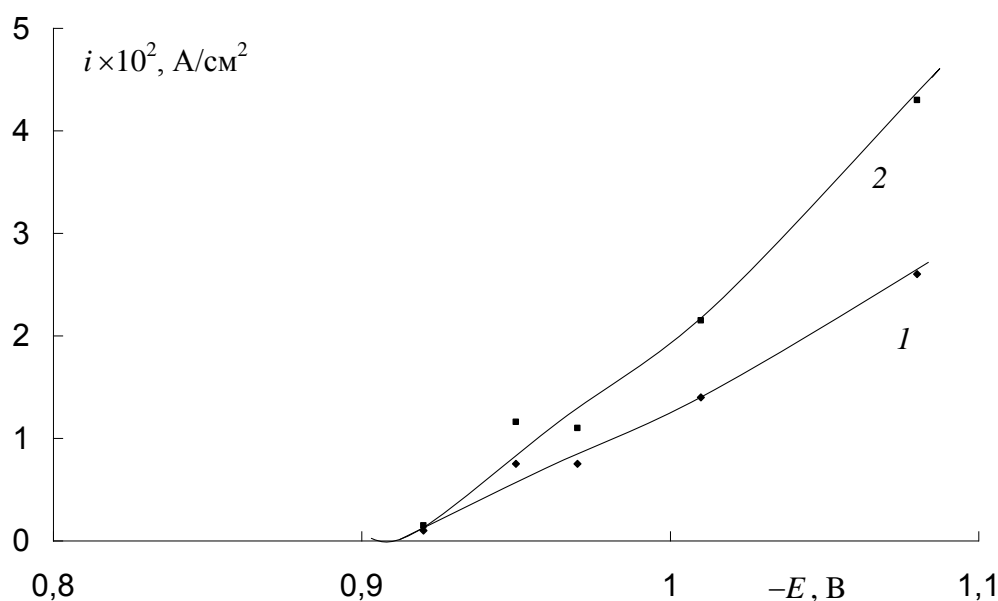


Рис.2 Парциальные поляризационные кривые осаждения железа (1) и молибдена (2) в сплав.

Измерение истинной площади поверхности осадков неблагородных металлов представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку в настоящее время отсутствует общепринятая методика ее определения. Оценка увеличения  $S_{\text{ист}}$  катодного осадка была выполнена методом электрохимического импеданса. С этой целью были получены спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот

10 – 10000 Гц в 0.5 М растворе сульфата натрия в потенциостатических условиях (установленное значение  $E$  соответствовало потенциалу разомкнутой цепи). Наиболее адекватно экспериментальные данные описывались схемой, приведенной на рис. 3 (погрешность аппроксимации не превышала 3%).

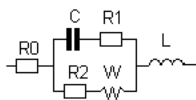


Рис. 3 Эквивалентная схема электрохимической ячейки, наиболее адекватно описывающая данные импедансных измерений. Значения емкости  $C$  пропорциональны истинной площади поверхности осадков Fe–Mo.

Расчетные величины емкости межфазной границы, пропорциональной истинной площади электродной поверхности, приведены в табл. 3.

Табл. 3 Емкость межфазной границы  $C$  и фактор шероховатости осадков Fe–Mo в зависимости от времени электроосаждения. За стандарт ( $f=1$ ) условно был принят образец металлургического сплава Fe–Mo, 50 ат % Mo, прокат.

Время осаждения покрытия, мин	$C$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$f$
0 (непокрытый металлургический образец сплава Fe–Mo, 40 ат.% Mo)	91	1.0 (условно)
2	751	8.3
5	1930	21.2
10	2566	28.2
20	2888	31.7

Потенциостатические транзиенты тока ( $I, \tau$  - зависимости при постоянном значении потенциала электрода), зафиксированные в области потенциалов электроосаждения сплава, подобны. В первые секунды электролиза всегда наблюдается минимум тока (рис. 4), по-видимому, вызванный блокировкой рабочей области электрода продуктами неполного восстановления Fe(III) и Mo(VI).

Высказано предположение, что в первые секунды электролиза на катоде происходит формирование поверхностного интермедиата, образование которого необходимо для электрокристаллизации сплавов молибдена с продуктами группы же-

леза. Также есть предположение (Gomez E. и др.), что в первые секунды электролизе на катоде происходит формирование оксидов молибдена. Наши исследования (рис. 4, врезка) показали, что содержание молибдена в осадках, сформированных в первоначальный момент электролиза, действительно достаточно велико.

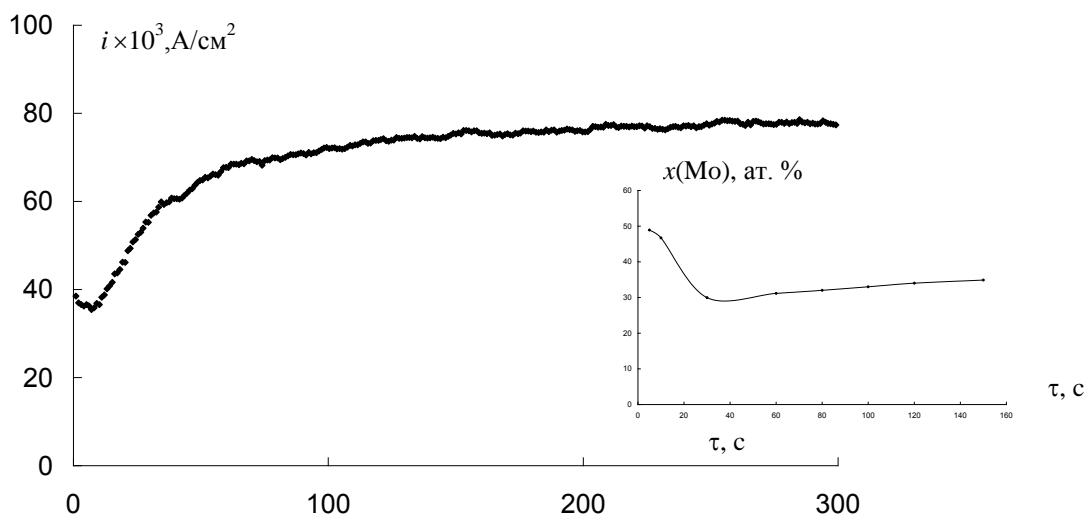


Рис. 4 Потенциостатический транзиент ( $I, \tau$ -зависимость), зафиксированный в процессе электроосаждения сплава Fe–Mo при  $E = -1$  В. На врезке – зависимость содержания молибдена в катодном осадке от времени электролиза.

Однако едва ли их состав можно считать соответствующим оксидам молибдена, поскольку содержание железа в них также значительно. Соотношение атомных долей железа и молибдена в осадке, полученном за первые 5 с электролиза, близко к 1:1. Это позволяет согласиться с предположением E.Podlaha и D.Landolt, приписывающих интермедиату приблизительную формулу  $M(\text{I})\text{MoO}_2\text{Cit}$ , где M – металл группы железа.

После минимума на потенциостатических транзиентах тока наблюдается рост значений  $i$ , вызванный протеканием процесса электрокристаллизации сплава и увеличением его истинной площади поверхности. Однако после  $\sim 150$  с с начала электролиза величина тока достигает постоянного значения, и в дальнейшем практически не изменяется. Содержание молибдена в полученных за более продолжительный период времени меньше, однако оно остается достаточно высоким (на уровне 35–40 ат. %, рис. 4, врезка).

Минимум тока, зафиксированные на  $I, \tau$  - зависимостях, наблюдается для всех значений  $E$  в интервале  $-0.97 \dots -1.07$  В, однако при увеличении отрицательного

значения электродного потенциала время его достижения смещается в сторону меньших значений. Это вызвано тем, что плотность тока, протекающего через электрод, выше, и блокировка электродной поверхности образующимся интермедиатом наступает быстрее.

В главе 4 «Характеристика осадков Fe–Mo, полученных электролизом, физическими методами» приведены результаты исследования катодных осадков методами РФЭС, РФА и сканирующей электронной микроскопии, а также результаты измерения содержания водорода в катодных осадках.

Согласно данным РФЭС, железо и молибден включаются в состав катодного осадка в металлическом состоянии: окисленные формы этих металлов зафиксированы лишь на относительно небольших глубинах (до 20 нм, рис. 5). На больших глубинах железо и молибден находятся лишь в металлическом состоянии.

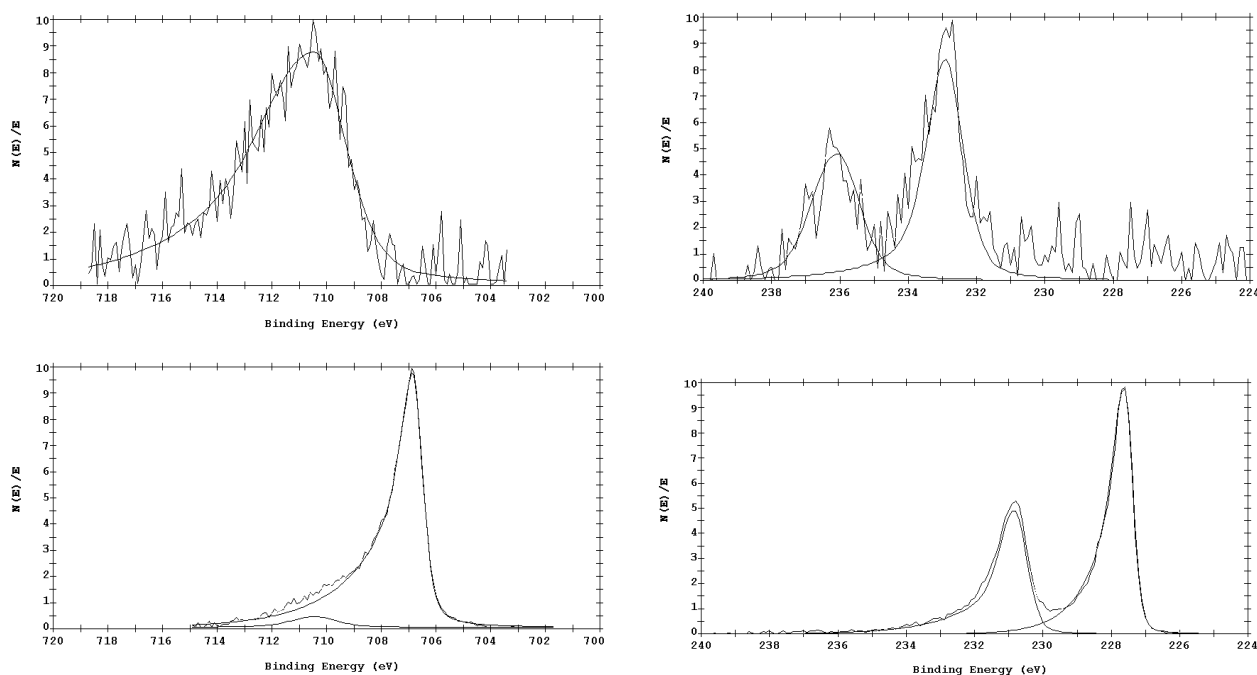


Рис. 5 Спектры РФЭС высокого разрешения Fe 2*p* (слева) и Mo 3*d* (справа). Аналитическая глубина (нм): *a* – 0 – 1 (на поверхности сплава), *б* – 40 нм.

Окисленные формы металлов на поверхности образца, очевидно, образовались по причине его контакта с атмосферным воздухом. Низкое содержание окисленных форм Fe и Mo в глубине катодного осадка доказывает, что в процессе «индуцированного» осаждения происходит полное восстановление соединений Fe(III) и Mo(VI) до металлического состояния.

Химический состав осадков Fe–Mo на разных аналитических глубинах был определен по обзорным спектрам РФЭС (табл. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что углерод преимущественно сконцентрирован в тонком поверхностном слое осадка (до 10 нм).

Таб. 4 Элементный состав катодных осадков Fe–Mo на разных глубинах (после ионного травления)

Аналитическая глубина, нм	C 1s	O 1s	Mo 3d	Fe 2p	Fe/Mo
0	29.3	42.4	0.5	3.4	7.6
10	2.3	31.7	9.0	28.3	3.2
20	3.4	23.4	17.4	37.1	2.1
60	<0.2	10.1	28.7	48.2	1.7
80	<0.2	9.6	29.4	49.4	1.7

Спектры высокого разрешения C 1s (рис. 6) позволяет сделать выводы о химических формах углерода на поверхности осадка и в его глубине.

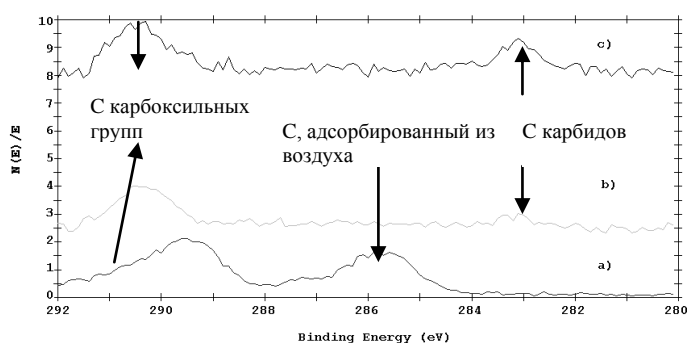


Рис. 6 Спектры РФЭС высокого разрешения C 1s, нм: а – 0–1 (на поверхности осадка), б – 10, в – 20.

На поверхности в основном фиксируется углерод, соответствующий примесным органическим соединениям, адсорбированным из воздуха (по-видимому, углеводородам). Этот пик исчезает уже после ионного травления на глубину 10 нм. На глубине 20 нм углерод соответствует карбоксильным группам, также фиксируется и карбидный углерод. Очевидно, что в процессе электроосаждения сплава происходит частичная деструкция цитрат-ионов, сопровождающаяся включением соединений углерода в катодный осадок. Однако следует отметить, что этот процесс протекает в незначительной степени, о чем свидетельствуют данные табл. 4.

Рентгеновские дифрактограммы сплавов Fe–Mo, полученных электролизом, в целом, малоинформативны. На них можно выделить лишь один сильно размытый

рефлекс при  $2\Theta = 42 - 45^\circ$ , по-видимому, соответствующий фазе  $\alpha$ -Fe. В целом, полученные данные свидетельствуют о рентгеноаморфности осадков Fe–Mo, получаемых электролизом. По-видимому, такая форма дифрактограммы вызвана небольшим размером области когерентного рассеяния ( $< 5$  нм). В литературе также высказано предположение, что аморфизацию катодных осадков вызывает их сильное наводороживание в процессе электрохимического получения. Не исключено также, что в роли аморфизатора выступает молибден.

Предположение об аморфизирующей роли сорбированного в процессе электроосаждения сплавов Fe–Mo водорода косвенно подтверждается высокой степенью наводороживания катодных осадков, которая была определена на основании измерений, проведенных методом вакуумной экстракции при  $450^\circ\text{C}$  (табл. 5).

Время осаждения, мин	Содержание сорбированного водорода, ат. %
5	16.1
10	10.7
20	6.2

Табл. 5 Содержание водорода в катодных осадках Fe–Mo. Осадки получены в гальваностатических условиях,  $i = 0.075$  А/см<sup>2</sup>.

Из приведенных данных видно, что наибольшее наводороживание наблюдалось для осадков, полученных в первые минуты электролиза. Интересно, что в процессе длительной выдержки образцов с нанесенным покрытием в воздухе лаборатории содержание водорода в них лишь незначительно уменьшается (до 4.8 ат. % для образца ( $t = 20$  мин) за 1 год хранения).

Дополнительная информация о структуре сплавов Fe–Mo, получаемых электролизом, может быть получена из данных мёссбауэровской спектроскопии (рис. 7).

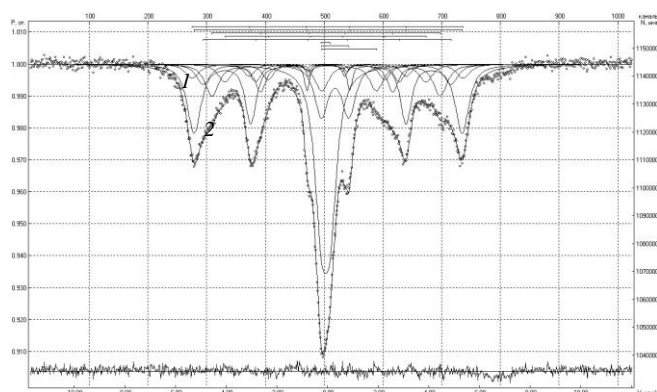
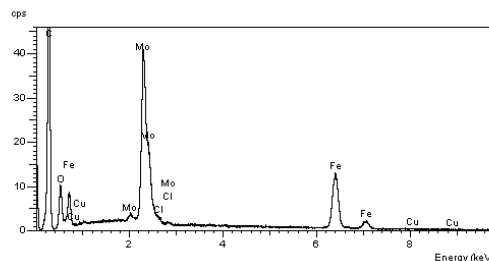
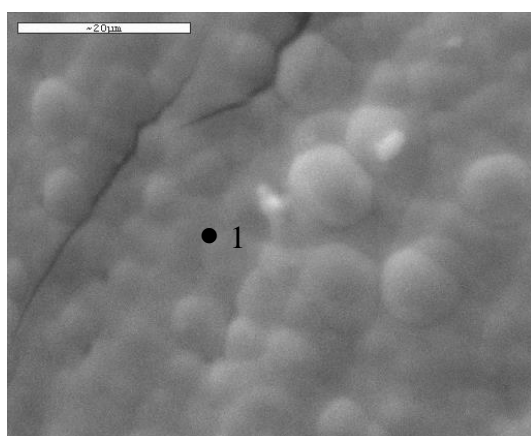


Рис. 7. Мёссбауэровский спектр ( $^{57}\text{Fe}$ ) осадка Fe–Mo, полученного электролизом (35 ат.% Mo).

На экспериментальном спектре можно выделить 5 секстетов, соответствующих  $\alpha$ -Fe. Согласно литературным данным, они могут быть интерпретированы следующим образом. Каждый атом железа в структуре  $\alpha$ -Fe окружен 14 соседними атомами. Секстет 0 соответствует незамещенной структуре  $\alpha$ -Fe (его доля  $\sim 5\%$ ), секстет 1 – случаю, когда на молибден замещен один из атомов Fe, секстет 2 – двум замещенным атомам железа и т.д. Следовательно, полученный материал действительно имеет структуру  $\alpha$ -Fe, в которой некоторые из атомов железа замещены на атомы молибдена. Кроме того, на мёссбауэровском спектре фиксируются окисленные состояния железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (дублеты в области положительных  $\nu$ ). По-видимому, их происхождение связано с частичным окислением поверхности сплава кислородом воздуха.

Сплавы Fe–Mo, полученные электролизом, характеризуются удовлетворительной морфологией (рис. 8а). На изображениях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (основа – медь), можно отметить небольшое количество трещин и микросфероидов. Однако на локальных микрорентгеновских спектрах поверхности осадка (рис. 8б) фиксируется относительно небольшое количество меди, что позволяет утверждать о сравнительно небольшом количестве сквозных трещин и пор в полученном покрытии. Следует отметить, что распределение железа и молибдена по поверхности образца равномерное: данные полученные в различных точках поверхности совпадают с точностью до 1 ат. %.



а)

б)

Рис. 8 Изображение поверхности осадка Fe–Mo, сформированного на поверхности медного образца и микрорентгеновский спектр в т. 1.



В главе 5 «Электрокаталитические свойства осадков Fe–Mo в реакции выделения водорода (РВВ)» приведены кинетические параметры РВВ в щелочных средах. В 1.0 М растворе гидроксида натрия катодное перенапряжение РВВ при  $i = 0.001 \text{ A/cm}^2$  составило  $-190 \text{ мВ}$ , что существенно меньше по сравнению с никелевым катодом, обычно применяемым в процессе электрохимического выделения водорода ( $-290 \text{ мВ}$ ). На экспериментальной поляризационной кривой был выделен тафелевский участок и рассчитаны кинетические параметры РВВ:  $\lg i_0 = -5.6$ ,  $|b| = 0.073 \text{ В}$ . Рассчитанное значение  $\lg i_0$  РВВ выше по сравнению с данными, полученными на индивидуальных железе и молибдене, что позволяет говорить об синергетическом эффекте в изучаемой системе, что согласуется с теоретическими представлениями о «вулканообразной» зависимости скорости водородной реакции от энтальпии связи М–Н для различных металлов (Fe и Mo находятся на восходящей и нисходящей ветви «вулкана» соответственно; для таких систем должны наблюдаться высокие скорости РВВ).

Обращает на себя внимание аномально низкое значение тафелевского угла наклона  $b$ , по-видимому, связанное с тем, что значениям перенапряжения и энтальпии связи М–Н, реализованным в работе, согласно литературным данным, отвечает несколько механизмов РВВ. В этом случае реакция может протекать по каждому из них, и экспериментально определяемое значение  $b$  получается в результате достаточно сложной суперпозиции кинетических закономерностей каждого из механизмов. Кроме того, при анализе кинетики выделения водорода на Fe–Mo-катодов следует учитывать и высокую степень заполнения поверхности адсорбированным водородом и зависимость  $\Theta_{\text{H}} = f(-E)$ . Предположение о существовании значительных количеств  $\text{H}_{\text{адс}}$  на поверхности Fe–Mo-катодов выглядит правдоподобным ввиду высокого значения энтальпии связи металл-водород для этого материала и подтверждается высоким наводороживанием катодных осадков в процессе их электрохимического синтеза.

В работе была оценена устойчивость Fe–Mo-катодов в процессе длительного электролиза (5 часов) в потенциостатических условиях. В 1.0 М растворе гидроксида натрия наблюдалось увеличение катодного тока в процессе электролиза, вызванное увеличением истинной площади поверхности электрода. В 0.1 М растворе

NaOH ток РВВ был стабилен в течение всего исследованного промежутка времени. По данным химического анализа образца католита после электролиза в 0.1 М растворе NaOH было обнаружено некоторое накопление соединений Mo(VI), свидетельствующее о частичном удалении молибдена с поверхности электрода. Однако этот процесс не приводит к снижению токов выделения водорода. Можно предположить, что возможное снижение удельной каталитической активности Fe–Mo-катада, вызванное растворением молибдена с его поверхности, компенсируется увеличением истинной площади поверхности электрода. Очевидно, что при потенциалах  $\sim -1.0$  В растворение молибдена возможно лишь по химическому механизму. Следует также отметить, что вопрос об устойчивости Fe–Mo-катодов в процессе длительного электролиза требует проведения дополнительных исследований.

## ВЫВОДЫ

1. Сплавы железо-молибден могут быть получены электролизом из аммиачно-цитратных растворов, содержащих Fe(III). Потенциал электрода в процессе осаждения должен быть отрицательнее  $-0.95$  В (с.в.э.). В рабочей области потенциалов выхода по току молибдена и железа слабо зависят от электродного потенциала.
2. При электроосаждении ( $E < -0.95$  В) происходит полное восстановление железа и молибдена до металлического состояния.
3. В процессе электрокристаллизации сплава практически не происходит включения углерода в состав катодного осадка, вызванного деструкцией цитрат-ионов в процессе электролиза. Углерод зафиксирован лишь в поверхностных слоях осадка.
4. Полученные сплавы Fe–Mo являются рентгеноаморфными.
5. Скорость электрохимического выделения водорода из щелочных растворов на осадках Fe–Mo достаточно высока; ток обмена в 1.0 М растворе NaOH составляет  $2.5 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> в расчете на видимую поверхность. В процессе электролиза происходит частичное растворение молибдена с поверхности электрода, однако это не приводит к снижению электрокаталитической активности.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

#### **Статьи в журналах перечня ВАК**

1. Кузнецов В.В., **Голянин К.Е.**, Пшеничкина Т.В. Электроосаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита.// Электрохимия. 2012. Т.48. № 11. С. 1216–1221.
2. V.V. Kuznetsov, **К.Е. Golyanin**, T.V. Pshenichkina, B.F. Lyakhov, S.E. Lyashenko Chemical composition of Fe–Mo alloys obtained by electrodeposition.// Mendeleev Communications. 2013. V.23. Iss.6. P. 331–333.
3. Кузнецов В.В., Голянин К.Е., Ляхов Б.Ф. Электроосаждение сплава Fe–Mo и перспективы его использования в качестве материала катода при электрохимическом выделении водорода.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. XXI. № 4, С. 18-23

#### **Тезисы докладов на международных конференциях**

1. Кузнецов В.В., Пшеничкина Т.В., **Голянин К.Е.**, Корчагин О.В. Коррозионно-электрохимические свойства осадков кобальт-молибден, полученных из аммиачно-цитратного электролита.// Коррозия металлов и антикоррозионная защита. Научно-практическая конференция. Тез. докл. Москва, 2006, РХТУ, с.66-68.
2. Кузнецов В.В., **Голянин К.Е.** Осаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита.// 7-я Международная выставка и конференция «Покрyтия и обработка поверхности», 17-19 марта 2010 г. г. Москва, Тез. докл. С.51-52.
3. Кузнецов В.В., **Голянин К.Е.**, Артаев К.В., Коротенко В.Н. Химический и фазовый состав осадков Fe–Mo, полученных электроосаждением из аммиачно-цитратных растворов.// Международная объединенная конференция V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». 16–20 сентября 2013 г. г. Плес Ивановская обл. Тез. докл. С.121.

Автор выносит благодарность научному руководителю д. х. н. В.В. Кузнецову, центру коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» за проведение исследований методом РФЭС, РНЦ «Курчатовский институт» за проведение хим. анализа методом AES–ICP, кафедре радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за проведение исследований методом мёссбауэровской спектроскопии, Институту проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка) за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, своим коллегам за помощь и поддержку в работе.