

И.Ю. Ермоленко, М.В. Вель, Н.Д. Сахненко, А.В. Каракуртки, Т.Ю. Мирная

ОСОБЕННОСТИ СОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С МОЛИБДЕНОМ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

В работе с учетом обменных реакций определены соотношения ионных форм Fe(III) и цитрата в электролитах с различным показателем pH. Показано, что взаимодействие гидролизированных форм железа(III) с цитрат-анионами разной степени протонирования происходит с образованием комплексных частиц варьированного состава. Соотношение концентраций комплексообразователя и лиганда влияет на спектр ионных форм в растворе и pH электролита. Методом линейной вольтамперометрии исследованы кинетические закономерности катодного восстановления железа из цитратных электролитов и его соосаждения с молибденом в сплав Fe–Mo. Установлено, что в присутствии цитрат-ионов катодный процесс протекает с участием комплексов $[\text{FeHCit}]^+$ и $[\text{FeHCitMoO}_4]^-$. Определена критическая концентрация молибдата в растворе, превышение которой приводит к торможению катодного процесса вследствие образования димеров HMo_2O_7^- . Установлено, что оптимальное соотношение концентраций компонентов в электролите составляет $\text{Fe}^{3+}:\text{Cit}^{3-}:\text{MoO}_4^{2-}=1:1,5:0,3$. На основании анализа кинетических параметров и характеристических критериев электрохимических реакций предложен механизм соосаждения молибдена с железом в сплав, который интерпретируется как необратимый с замедленной стадией разряда и последующей химической реакцией высвобождения лиганда из комплекса.

Ключевые слова: железо, кинетика, лиганд, молибден, сплав, цитрат, электролит, электроосаждение.

Введение

Объективная необходимость создания новых и совершенствования уже существующих технологий упрочнения и реставрации поверхностей деталей машин, их узлов и агрегатов, определяет повышенный интерес исследователей к электролитическим тонкопленочным покрытиям сплавами железа с тугоплавкими компонентами, в том числе, с молибденом и вольфрамом [1,2]. Сравнительная простота электрохимического осаждения, доступность контроля и управления составом материала и технологическим процессом, а также возможность создания локальных технологических модулей позволяет считать такой метод наиболее удобным и экономически выгодным [3]. Однако кардинально отличающееся поведение сплавобразующих компонентов в водных растворах создает определенные сложности при разработке и эксплуатации электролитов.

Используемые в промышленности электролиты на основе железа(II) нестабильны из-за окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха и в анодном процессе, вследствие чего повышается

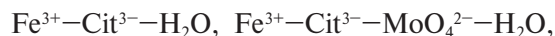
вероятность образования взвеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также реакции восстановления Fe^{3+} на катоде. Кислые электролиты ($\text{pH}<2$) являются более стабильными, однако процесс соосаждения железа с молибденом и вольфрамом осложняется уже из-за склонности оксоанионов вольфрама(VI) и молибдена(VI) к полимеризации [4,5]. Совершенно очевидно, что скорость восстановления полианионов $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, образующихся при $\text{pH}<3$, существенно снижается, вследствие чего содержание тугоплавких металлов в сплавах не превышает 3 мас.% [6].

Несмотря на значительное количество работ по осаждению сплавов железа [7,8], вопросы оптимизации состава электролитов и режимов электролиза остаются предметом оживленных дискуссий среди исследователей. Наиболее перспективным подходом к созданию нетоксичного, устойчивого электролита для получения покрытий железо-молибден (железо-молибден-вольфрам), на наш взгляд, является использование лиганда, позволяющего стабилизировать катион и одновременно повысить pH электролита до уровня, удовлетворяющего условиям

диссоциации изополиоксометаллатов [9]. Способность молибдена и вольфрама к формированию гетероядерных комплексов, в которых указанные металлы выступают комплексообразователями, и наличие в оксометаллатах кислорода, образующего координационные связи с катионами d-металлов [10], играют определяющую роль в решении проблемы сплавообразования при использовании комплексных электролитов.

Ранее [11] авторами были определены кинетические закономерности и механизм восстановления железа(III) – основного компонента сплава – из кислого сульфатного электролита.

Целью данной работы является определение кинетических закономерностей и механизма совместного восстановления железа(III) и молибдена из цитратного электролита. Для достижения поставленной цели необходимо определить тенденции в установлении ионных равновесий систем:



изучить особенности катодного восстановления железа(III) и молибдатов в зависимости от концентрации цитрат-ионов и pH раствора, а также определить параметры отдельных стадий катодной реакции.

Экспериментальные исследования

Исследования кинетических закономерностей катодного процесса проводили методом линейной вольтамперометрии на электродах из стали марки Ст 3 рабочей площадью $8 \cdot 10^{-2}$ см² [12]. Использовали модельные растворы на фоне 1 моль/дм³ Na₂SO₄ с концентрацией сульфата железа(III) 0,01 моль/дм³; концентрацию цитрата натрия (Cit³⁻) варьировали в пределах 0,02–0,06 моль/дм³, молибдата натрия 0,005–0,008 моль/дм³. Кислотность рабочих растворов контролировали pH-метром pH=150 М со стеклянным электродом ЭСЛ-6307.

Вольтамперометрические измерения проводили в стеклянной ячейке по трехэлектродной схеме со вспомогательным платиновым сетчатым электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения ЭВ-1М1, соединенным с ячейкой электролитическим ключом. В дальнейшем все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода. Поляризацию электродов осуществляли на лабораторном комплексе, включающем потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и компьютер, оснащенный платой для автоматической on-line регистрации результатов измерений. Скорость развертки потенциала s варьировали в интервале $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Для обработки результатов использовали известный алгоритм анализа поляризационных зависимостей [13], установление

механизма процесса приводили на основании кинетических параметров (потенциал пика E_p , V , плотность тока пика i_p , A/cm^2 , произведение коэффициента переноса на число электронов αz ; порядки реакции p_i); и характеристических критериев (критерий Семерано X_s ; концентрационный критерий X_c) электрохимической реакции.

Результаты и их обсуждение

Анализ ионных равновесий в системе $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$ [11,14], показал, что природа и соотношение концентраций различных ионных форм железа(III), как и pH электролита, зависят от исходной концентрации c^0 ионов Fe^{3+} и, соответственно, степени гидролиза. Установлено, что в интервале концентраций $c^0(\text{Fe}^{3+})$ 0,01–0,04 моль/дм³ на катоде происходит одновременный разряд ионов Fe^{3+} , FeOH^{2+} и FeO^+ с замедленной стадией переноса заряда $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$.

Выбор цитрат-ионов в качестве лиганда обусловлен их способностью к образованию растворимых комплексов с компонентами электролита [15], нетоксичностью и невысокой себестоимостью. Кроме того, как свидетельствуют вольтамперограммы в фоновом растворе и при добавлении 0,03 моль/дм³ цитрата натрия (рис. 1) цитрат-ионы проявляют инертность по отношению к материалу электродов и устойчивость при катодной и анодной поляризации в рабочем диапазоне плотностей тока и потенциалов.

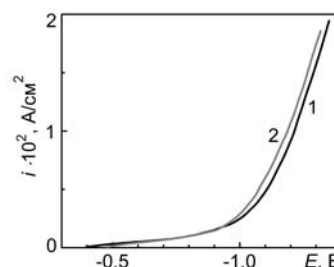


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы стального электрода (Ст.3) в растворах состава, моль/дм³: 1 – 1 Na₂SO₄; 2 – 1 Na₂SO₄, 0,03 Na₃Cit; $s=2 \cdot 10^{-2}$ В/с

Добавление Cit³⁻ в виде его натриевой соли, а не лимонной кислоты, способствует закономерному росту pH раствора, особенно при увеличении концентрации цитрата при фиксированном значении $c(\text{Fe}^{3+})$. Такое поведение системы $\text{Fe}^{3+}-\text{Cit}^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ вполне прогнозируемо, учитывая характерное для нее наличие конкурирующих реакций гидролиза железа(III) и протонирования цитрат-ионов [15]. Таким образом, на pH электролита будет влиять не только концентрация отдельных компонентов в растворе, но и, преимущественно, соотношение этих концентраций. Степень депротонирования цитрата увеличивается с ростом pH, поэтому электро-

литы будут отличаться составом ионных форм комплексообразователя (Fe^{3+} , FeOH^{2+} , FeO^+ и т.д.) и лиганда (Cit^{3-} , HCit^{2-}), что, в свою очередь, будет определять сценарий катодного процесса для разных электролитов. Кроме того, одновременное присутствие аниона слабой многоосновной кислоты и многозарядного катиона слабого основания создают предпосылки для повышения буферной емкости раствора.

Поскольку склонность ионов железа и цитрата к гидролизу ведет к противоположным изменениям pH и является одним из факторов, детерминирующих природу ионных равновесий, следует учитывать последовательность введения реагентов в электролит при его приготовлении. В частности, взаимодействие гидролизованных форм железа (III) с цитрат-анионами разной степени протонирования ведет к образованию комплексных частиц варьированного состава, который зависит от соотношения концентраций комплексообразователя и лиганда. Среди возможных ионных реакций можно выделить следующие:



Повышение концентрации лиганда по отношению к комплексообразователю ведет к подщелачиванию раствора, в частности, при соотношении концентраций железа (III) к цитрату 1:1 показатель pH устанавливается на уровне 3,0–3,1, а в электролите присутствуют протонированные формы H_2Cit^- и H_3Cit в соотношении ~50:50 [14]. С повышением концентрации лиганда растет доля ионов H_2Cit^- , а при соотношении комплексообразователя к лиганду 1:3 в растворе преобладают уже ионы HCit^{2-} (табл. 1).

Таблица 1

Взаимосвязь соотношения концентраций $c^0(\text{Fe}^{3+}):c^0(\text{Cit}^{3-})$, pH электролита и содержания ионных форм (%) цитрата

Ионная форма	$c^0(\text{Fe}^{3+}):c^0(\text{Cit}^{3-})$			
	1:1	1,0:1,5	1:2	1:3
pH электролита	3,1	3,4	4,4	5,3
Cit^{3-}	–	–	–	6
HCit^{2-}	2	3	34	76
H_2Cit^-	47	63	62	18
H_3Cit	51	34	4	–

Ионные равновесия (1–5) определяют особенности электродных реакций, в частности, различный состав разряжающихся на катоде комплексных частиц. Так, катодные вольтамперограммы стального электрода в присутствии цитрата (рис. 2, зависимости 2–5) существенно отличаются от поляризационных зависимостей в сульфатно-кислотном растворе (рис. 2, зависимость 1): плотность предельного тока закономерно снижается, пики становятся более выраженными, однако стационарные потенциалы смещаются в положительную сторону. Рост стационарного потенциала стального электрода в растворах с соотношением $c^0(\text{Fe}^{3+}):c^0(\text{Cit}^{3-})$ 1:1 и 1,0:1,5, принимая во внимание более высокий pH цитрат-содержащих электролитов, можно объяснить протеканием реакций (2,4) и адсорбцией комплексов на поверхности электрода. С другой стороны, со снижением концентрации катионов Fe^{3+} из-за реализации реакций (1–5) минимизируется бестоковое окисление металла подложки с образованием Fe^{2+} :



поэтому стационарный потенциал электрода облагораживается.

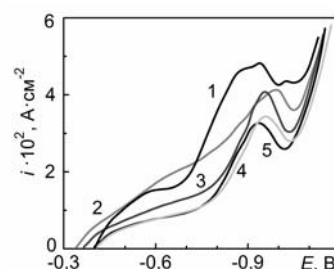


Рис. 2. Вольтамперограммы восстановления железа(III) из сульфатно-кислотного раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ моль/дм³, $c^0(\text{Fe}^{3+}) - 0,02$ моль/дм³ (1) и при добавлении лиганда $c(\text{Cit}^{3-})$, моль/дм³: 0,02 (2); 0,03 (3); 0,04 (4); 0,06 (5).

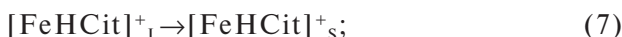
Скорость развертки потенциала $2 \cdot 10^{-2}$ В/с

При увеличении концентрации цитрат-ионов изменяется соотношение ионных форм цитрата в электролите и растет pH, а, соответственно, изменяется и состав комплексов. Доминирующей становится реакция (3) и стационарный потенциал электрода сдвигается в отрицательную область (зависимости 4, 5 на рис. 2).

Вольтамперограмма стального электрода в растворе с соотношением концентраций комплексообразователя и лиганда 1:1 характеризуется повышенными значениями плотности тока в интервале потенциалов $-0,35 \div -0,70$ В, соответствующем стадии восстановления железа(III) до железа(II). При этом поляризационные зависи-

мости становятся более пологими, что указывает на усиление вклада адсорбции в катодный процесс.

Результаты вольтамперометрии с учетом ионных равновесий в системе $Fe^{3+}-Cit^{3-}-H_2O$ [11] свидетельствуют, что в электролите с $c^0(Fe^{3+}):c^0(Cit^{3-})$ 1:1 помимо цитратных комплексов железа $FeHCit^+$ ($pK_H=6,3$), образующихся по реакции (4), присутствуют и гидролизованные формы железа(III), преимущественно, $FeOH^{2+}$ ($pK_H=11,8$). Поэтому процесс восстановления железа(III) из присутствующих в растворе частиц можно представить следующими реакциями:



из которых (8) и (9) являются параллельными (индекс L носится к частицам в объеме раствора, а S – к адсорбированным).

Увеличение концентрации лиганда по отношению к комплексообразователю приводит к закономерному снижению предельной плотности тока перехода $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ (зависимости 3, 4, 5 на рис. 2). Причина тому – увеличение доли цитратных комплексов железа(III), участвующих в стадии разряда, которая осложнена адсорбцией и диссоциацией комплексных соединений.

Наибольшая плотность предельного тока в интервале потенциалов $-0,80 \div -0,95$ В, соответствующем переходу $Fe(II) \rightarrow Fe(0)$, характерна для цитратных электролитов с соотношением концентраций $c^0(Fe^{3+}):c^0(Cit^{3-})$ в интервале 1:(1,0–1,5) (табл. 2), а увеличение $c^0(Cit^{3-})$ ведет к росту числа лигандов в составе комплексов, и, следовательно, снижению скорости катодного процесса.

Таблица 2

Кинетические параметры восстановления железа из раствора 1 моль/дм³ Na₂SO₄, 0,02 моль/дм³ Fe₂(SO₄)₃ в присутствии цитрат-ионов ($s=2 \cdot 10^{-2}$ В/с)

Соотношение концентраций $c^0(Fe^{3+}):c^0(Cit^{3-})$	E_c , В	E_n , В	$E_{n/2}$, В	i_n , А/см ²	αz
1:1	-0,34	-0,99	-0,66	0,0041	0,15
1,0:1,5	-0,37	-0,95	-0,82	0,0041	0,37
1:2	-0,39	-0,94	-0,81	0,0033	0,37
1:3	-0,41	-0,96	-0,84	0,0035	0,40

Для более детальной интерпретации полученных результатов были использованы характеристические критерии электрохимических ре-

акций [13]. Так, значение критерия Семерано $X_s=0,4$ свидетельствует о замедленной стадии разряда, а приближенное значение произведения αz , рассчитанное по уравнению Мауды и Аябе:

$$E_n - E_{n/2} = -1,85 \frac{RT}{\alpha z F}, \quad (10)$$

для электролита с соотношением $c^0(Fe^{3+}):c^0(Cit^{3-})$ 1:1 составляет 0,15, что указывают на замедленную стадию переноса первого электрона. При этом двукратное увеличение αz при повышении концентрации цитрата подтверждает предположение об одновременном участии в катодной реакции нескольких соединений железа(III). О влиянии на катодный процесс адсорбции реагента и участия в электродной реакции именно комплексов железа(III) свидетельствуют также рост отношения i_n/c при уменьшении концентрации лиганда и характер зависимости $i_n - c$ (рис. 3).

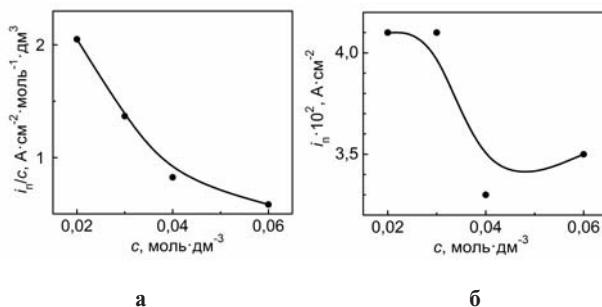


Рис. 3. Зависимость характеристического критерия i_n/c (а) и плотности тока пика (б) от концентрации цитрат-ионов в растворе, моль/дм³: Na₂SO₄ – 1; $c^0(Fe^{3+})$ – 0,02; $s=2 \cdot 10^{-2}$ В/с

Линеаризация зависимости потенциала пика от \sqrt{s} позволяет предположить формирование на поверхности электрода фазовой пленки, вероятно, гидроксосоединений железа(II) по реакции (9). В свою очередь, нелинейный характер зависимостей $i_n - \sqrt{s}$ и $E_n - lgs$, а также уменьшение характеристического критерия i_n/\sqrt{s} с ростом скорости развертки потенциала подтверждают вклад в суммарный процесс химической реакции. Принимая во внимание, что порядок реакции по цитрат-ионам, рассчитанный по концентрационным зависимостям при фиксированной поляризации, отрицателен ($p = -0,2$), резонно предположить, что химической стадией является диссоциация цитратных комплексов железа(II) с последующим отводом лигандов в объем электролита.

Таким образом, на основании анализа совокупности полученных результатов установле-

но, что процесс восстановления железа(III) до железа(II) в присутствии цитрат-ионов лимитируется стадией разряда (8) и осложнен адсорбцией реагента на поверхности электрода. При этом восстановление железа(II) из разных адсорбированных форм до металла сопровождается высвобождением лиганда или гидроксид-иона по реакциям:



протекающим конкурентно. Вклад каждой из них зависит от равновесных концентраций комплексов $[\text{FeHCit}]$ ($pK_H=2,12$), $[\text{FeOH}]^+$ ($pK_H=3,9$) и pH электролита, что согласуется с данными [16].

Известно [10], что оксометаллаты, в частности, молибдаты, до металлического состояния из водных растворов не восстанавливаются, что подтверждает и идентичность поляризационных зависимостей, полученных на стальном электроде в растворе цитрата натрия (зависимость 2 на рис. 1) и при введении молибдат-ионов различной концентрации (рис. 4).

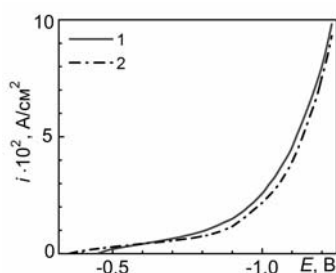
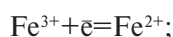


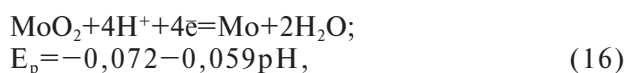
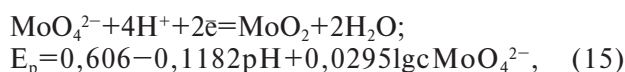
Рис. 4. Вольтамперограммы стального электрода (Ст.3) в растворах состава, моль/дм³: Cit^{3-} – 0,03; MoO_4^{2-} – 0,006 (1); 0,008 (2); $s=2 \cdot 10^{-2}$ В/с

Следует отметить, что равновесные потенциалы E_p стадийных реакций с участием железа(III) близки к соответствующим E_p молибдатов:



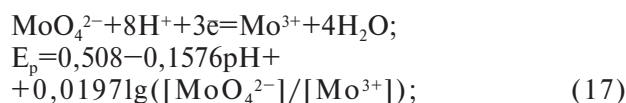
$$E_p = 0,77 + 0,0591 \lg [c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]; \quad (13)$$

$$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0; \quad E_p = -0,44 + 0,02951 \lg c(\text{Fe}^{2+}), \quad (14)$$



что создает предпосылки для соосаждения металлов в сплав.

Кроме того, возможен и другой маршрут восстановления молибдатов:



однако в обоих случаях термодинамическая вероятность одновременного восстановления железа и молибдена достаточно велика.

При введении в цитратный электролит молибдата наблюдается смещение стационарных потенциалов стального электрода в положительную сторону, что объясняется возможной пассивацией подложки в присутствии окислителя – оксометаллата. Показатель pH электролита составляет 3,3 и остается постоянным независимо от концентрации молибдат-ионов.

Смещение потенциала пика E_p на катодной поляризационной зависимости стального электрода в растворе, содержащем молибдат-ионы, в область более положительных значений (рис. 5, зависимости 3, 4) относительно E_p системы $\text{Fe}^{3+}-\text{Cit}^{3-}$ (рис. 5, зависимость 1), свидетельствует о выделении металлов в сплав с деполяризацией.

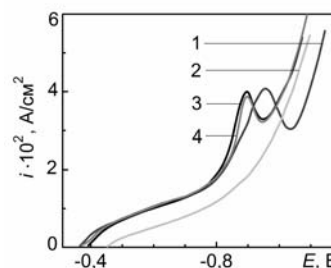


Рис. 5. Вольтамперограммы стального электрода (Ст.3) в растворах, моль/дм³: 1 – 0,02 Fe^{3+} , 0,03 Cit^{3-} ; 2 – 0,006 MoO_4^{2-} , 0,03 Cit^{3-} ; 3 – 0,02 Fe^{3+} , 0,03 Cit^{3-} , 0,006 MoO_4^{2-} ; 4 – 0,02 Fe^{3+} , 0,03 Cit^{3-} , 0,008 MoO_4^{2-} ; $s=2 \cdot 10^{-2}$ В/с

При содержании молибдат-ионов в электролите до 0,006 моль/дм³ и соотношении концентраций компонентов $\text{Fe}^{3+}:\text{Cit}^{3-}:\text{MoO}_4^{2-}=1:1,5:0,3$ плотность тока пика возрастает, а повышение концентрации молибдатов свыше 0,008 моль/дм³ приводит к снижению плотности тока. Такое поведение молибдат-ионов в кислой среде (pH=3,3) вполне прогнозируемо, поскольку при избытке MoO_4^{2-} происходит их полимеризация с образованием димеров состава HMo_2O_7^- . Соответственно, истинная концен-

трация мономолибдатов, принимающих участие в формировании гетероядерных комплексов $[\text{FeHCitMoO}_4]^-$, из которых, как известно [10], молибден соосаждается в сплав, — уменьшается. Рассчитанные по (10) значения b_z и порядок реакции по молибдат-ионам $p(\text{MoO}_4^{2-})$, установленный из концентрационных зависимостей $\Delta \lg i_E - \Delta \lg c$, дают основания утверждать (табл. 3), что замедленной является стадия переноса двух электронов, т.е. восстановление молибдена(VI) протекает стадийно (15,16). При превышении критической концентрации молибдата ($0,006$ моль/дм³) наблюдается инверсия зависимости $\Delta \lg i_E - \Delta \lg c$, порядок реакции по молибдат-ионам и концентрационный критерий меняют значения на отрицательные (табл. 3). Учитывая склонность молибдатов к образованию изополианионов в кислой среде, можно сделать вывод, что при $c(\text{MoO}_4^{2-}) \geq 0,006$ моль/дм³ появляется избыток молибдат-ионов относительно стехиометрического соотношения концентраций сплавообразующих компонентов и лиганда, соответствующих формированию гетероядерного комплекса. При этом возрастает вероятность образования димолибдатов, участие которых в катодном процессе достаточно проблематично.

Таблица 3

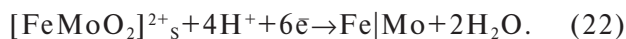
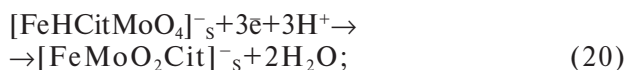
Кинетические параметры реакции осаждения сплава Fe–Mo из цитратных электролитов (фон 1 моль/дм³ Na₂SO₄, $s=2 \cdot 10^{-2}$ В/с, pH=3,3)

$c(\text{Fe}^{3+})$, моль/дм ³	$c(\text{Cit}^{3-})$, моль/дм ³	$c(\text{MoO}_4^{2-})$, моль/дм ³	X_c	$p(\text{MoO}_4^{2-})$
0,02	0,03	$\leq 0,006$	1,0	0,33
		$\geq 0,006$	-0,3	-0,24

Уменьшение характеристического критерия i_n/\sqrt{s} с ростом скорости развертки потенциала и нелинейность зависимости $E_n - \lg s$ указывают на вклад химической стадии в катодный процесс. Линеаризация зависимости в координатах

$E_n - \sqrt{s}$ свидетельствует о формировании на поверхности электрода фазового оксида, что вполне соответствует предположению о стадийном механизме восстановления молибдена(VI) через формирование оксидов переменной валентности. Следует отметить также, что для металлов подгруппы железа наблюдается тенденция к изменению механизма совмещенной реакции восстановления водорода, согласно которой при высоких плотностях тока замедляется стадия рекомбинации [10]. Очевидно, что последующей химической стадией при таких условиях будет взаимодействие ад-атомов водорода с продуктами неполного электрохимического восстановления молибдатов на поверхности катода.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет представить механизм соосаждения молибдена с железом в сплав как необратимый процесс с замедленной стадией разряда и последующей химической реакцией, который, наряду с ((7)–(9),(11),(12)), включает и последовательность превращений:



Промежуточный оксид молибдена(IV) может восстанавливаться не только электрохимически по (22), но и ад-атомами водорода в последующей химической реакции:



Механизм электроосаждения сплава Fe–Mo, как совокупность сопряженных и совме-

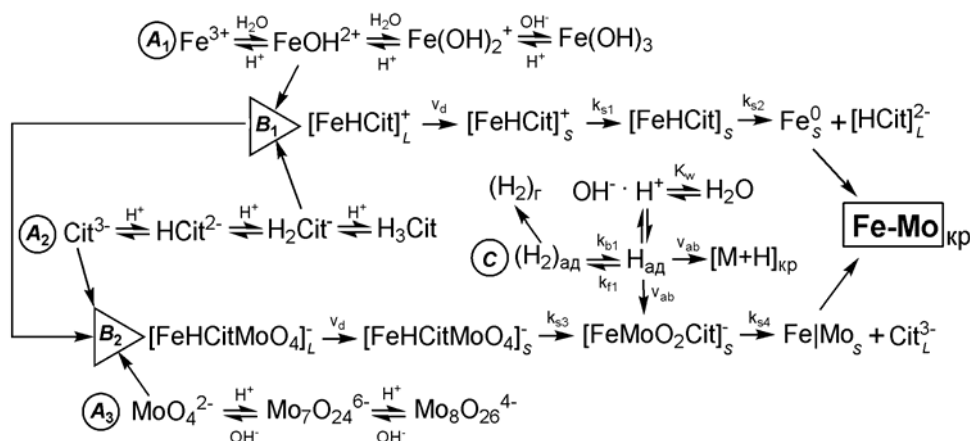


Рис. 6. Схема осаждения сплава Fe–Mo

щенных реакций, можно визуализировать обобщенной схемой (рис. 6), которая учитывает реакции гидролиза, образования полимерных анионов и комплексов с участием Fe(III), цитрата и оксоанионов (рис. 6, маршруты A₁, A₂, A₃), сопряженные реакции восстановления молибдена с железом (рис. 6, B₁, B₂), парциальную реакцию выделения водорода, а также химическое восстановление ад-атомами водорода промежуточных оксидов молибдена, равно как и возможное наводораживание покрытия (рис. 6).

Такая схема является основой оптимизации состава электролита и режимов электролиза для управления составом покрытий и их функциональными свойствами.

Выводы

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что взаимодействие гидролизованых форм железа(III) с цитрат-анионами разной степени протонирования происходит с образованием комплексных частиц варьированного состава, а соотношение концентраций комплексообразователя и лиганда предопределяет pH и спектр ионных форм в растворе электролита.

Показано, что катодный процесс протекает с участием комплексов [FeHCit]⁺ и [FeHCitMoO₄]⁻, восстановление происходит стадийно через формирование оксидов молибдена переменной валентности.

Установлено оптимальное соотношение концентраций компонентов в электролите для осаждения сплава Fe–Mo–Fe³⁺:Cit³⁻:MoO₄²⁻ = 1,0:1,5:0,3. Нарушение данного соотношения компонентов в сторону увеличения содержания молибдатов приводит к образованию димерных форм молибдат-ионов в растворе и торможению катодного процесса в целом.

На основании анализа кинетических параметров и характеристических критериев электрохимических реакций предложен механизм соосаждения молибдена с железом в сплав, который интерпретируется как необратимое восстановление с замедленной стадией разряда и последующей химической реакцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chemical composition of Fe–Mo alloys obtained by electrodeposition* / Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V., Lyakhov B.F., Lyashenko S.E. // *Mendeleev Communications*. – 2013. – Vol.23. – № 6. – P.331-333.
2. *Байрачная Т., Ведь М., Сахненко Н.* Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства: Монография (e-book). – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. – 164 p. <https://www.lap-publishing.com/catalog/details/store/it/book/978-3-659-34663-7/Электролитические>

ческие сплавы вольфрама

3. *Ресурсоощаджувальна технологія відновлення зношених деталей* / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Каракурчки Г.В., Ермоленко І.Ю., Зюбанова С.І. // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – Харків: 2013. – № 2. – С.9-13.
4. *Пон М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты: пер. с англ. – Новосибирск: Наука, сиб. отд., 1990. – 232 с.
5. *Сахаров Г., Овчинникова Н.А., Буслев Ю.А.* Особенности динамического поведения оксиматных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) // *Доклады АН*. – 1995. – Т.344. – № 5. – С.642-645.
6. *Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals* / Tsyntsaru N., Cesulius H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2012. – Vol.48. – № 6. – P.491-520.
7. *Данилов Ф.И., Скнар Ю.Е., Скнар И.В.* Технология электроосаждения блестящих гальванопокрытий сплавом Ni–Fe из метансульфоновых электролитов // *Гальванотехника и обработка поверхности* – 2012. – Т.19. – № 4. – С.29-33.
8. *Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V.* Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol.48. – № 11. – P.1107-1112.
9. *Electrodeposition of Iron–Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte* / A.V. Karakurkchy, M. Ved', N.D. Sakhnenko, S.I. Zyubanova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol.87. – № 3. – P.276-302.
10. *Ведь М.В., Сахненко М.Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
11. *Ермоленко І.Ю.* Исследование особенностей катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe(III) // *Технологический аудит и резервы производства*. – Харьков. – 2014. – № 4/1 (18). – С.44-48.
12. *Modeling of the surface treatment of passive metals* / M.V. Ved', M.D. Sakhnenko, O.V. Bohoyavlens'ka, T.O. Nenastina // *Materials Science*. – 2008. – Vol.44. – № 1. – P.79-86.
13. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бинум ЛЗ, 2003. – 592 с.
14. *Electroplating and functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W coatings* / M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, I.Yu. Yermolenko // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2014. – Т.5-6(98). – С.53-59.
15. *Vukosav P., Mlakar M., Tomiljuz V.* Revision of iron(III)–citrate speciation in aqueous solution. Voltammetric and spectrophotometric studies // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol.745. – № 1. – P.85-91.
16. *Danilov F.I., Protsenko V.S., Ubiikon' A.V.* Kinetic Regularities Governing the Reaction of Electrodeposition of Iron from Solutions of Citrate Complexes of Iron(III) // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2005. – Vol.41. – № 12. – P.1282-1289.

Поступила в редакцию 10.10.2015

PECULIARITIES OF IRON(III) CO-DEPOSITION WITH MOLYBDENUM FROM CITRATE ELECTROLYTES

I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchy, T.Yu. Myrnaya

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

The ratio of ionic Fe(III) ion forms to Cit^{3-} ion which is a consequence of exchange reactions in citrate solutions with different pH is established in the paper. It is shown that the reaction of the hydrolyzed iron(III) with citrate ions with different protonation degrees involves the formation of complex particles of varied composition. The concentration ratio between complexing ion and ligand affects the range of both the ionic forms in solution and the electrolyte pH. The kinetic regularities of iron(III) cathodic reduction from citrate electrolytes and iron co-precipitation with the molybdenum in the Fe-Mo alloy have been studied using linear voltammetry. It was established that the cathodic process occurs with the participation of $[FeHCit]^+$ and $[FeHCitMoO_4]^-$ complexes in the presence of citrate ions in solutions. A critical concentration of the molybdate in solution was determined, the excess of which leads to the inhibition of the cathodic process due to the formation of $HMo_2O_7^-$ dimers. The optimum ratio between component concentrations in the electrolyte is stated to be $Fe^{3+}:Cit^{3-}:MoO_4^{2-}=1:1.5:0.3$. The mechanism of molybdenum co-deposition with iron in the alloy is proposed, it is based on the analysis of the kinetic parameters and characteristic criteria of electrochemical reactions. The mechanism is interpreted as an irreversible discharge stage with the subsequent chemical reaction of the ligand removing from the complex.

Keywords: iron; kinetics; ligand; molybdenum; alloy; citrate; electrolyte; electrodeposition.

REFERENCES

1. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V., Lyakhov B.F., Lyashenko S.E. Chemical composition of Fe-Mo alloys obtained by electrodeposition. *Mendeleev Communications*, 2013, vol. 23, no. 6, pp. 331-333.
2. Bairachnaya T., Ved' M., Sakhnenko N., *Elektroliticheskie splavy vol'frama. Poluchenie i svoystva* [Electrolytic tungsten alloys: preparation and properties]. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, 2013. 164 p. (in Russian).
3. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchy G.V., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I. Resursozaoshhadzhuval'na tekhnologiya vidnovlennya znoshennykh detalei [Resource saving technology for restoring worn parts]. *Integrovani Tekhnologii ta Energozberezhennya*, 2013, no. 2, pp. 9-13. (in Ukrainian).
4. Pop M.S., *Geteropoli- i izopoliokso metallaty* [Heteropoly- and iso-polyoxometallates]. Nauka, Novosibirsk, 1990. 232 p. (in Russian).
5. Sakharov H., Ovchynnykova N.A., Buslaev Yu.A. Osobennosti dinamicheskogo povedeniya oksimatnykh kompleksov molibdena(VI) i vol'frama(VI) [Peculiarities of the dynamic behavior of oxymate molybdenum(VI) and tungsten(VI) complexes]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1995, vol. 344, no. 5, pp. 642-645. (in Russian).
6. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pelli- cer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 6, pp. 491-520.
7. Danilov F.I., Sknar Yu.Ye., Sknar I.V. Tekhnologiya elektroosazhdeniya blestyashchikh gal'vanopokrytii splavom Ni-Fe iz metansul'fonovykh elektrolitov [Electrodeposition procedure of bright Ni-Fe alloy coating from methanesulfonate electrolytes]. *Gal'vanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2012, vol. 19, no. 4, pp. 29-33. (in Russian).
8. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 11, pp.1107-1112.
9. Karakurkchy A.V., Ved' M., Sakhnenko N.D., Zyubanova S.I. Electrodeposition of iron-molybdenum coatings from citrate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 3, pp. 276-302.
10. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., *Katalitychni ta zakhysni pokrytt'ya splavamy i skladnyimi oksydami: elektrokhimichniy syntez, prognozuvann'ya vlastyivostei* [Catalytic and protective coatings by alloys and complex oxides: electrochemical synthesis and prediction of properties]. NTU «KhPI», Kharkiv, 2010. 272 p. (in Ukrainian).
11. Yermolenko I.Yu. Issledovanie osobennosti katodnogo vosstanovleniya zheleza iz elektrolitov na osnove Fe(III) [Study on peculiarities of cathodic iron reduction from electrolytes based on Fe(III)]. *Tehnologicheskyy Audit i Rezervy Proizvodstva*, 2014, no. 4/1(18), pp. 44-48. (in Russian).
12. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Bohoyavlens'ka O.V., Nenastina T.O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials Science*, 2008, vol. 44, no. 1, pp.79-86.
13. Budnikov G.K., Maystrenko V.N., Vyaselev M.R., *Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Fundamentals of contemporary electrochemical analysis]. Mir Binom LZ Publishers, Moscow, 2003. 592 p. (in Russian).
14. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Yermolenko I.Yu. Electroplating and functional properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 5-6, pp. 53-59.
15. Vukosav P., Mlakar M., Tomisic V. Revision of iron(III)-citrate speciation in aqueous solution. Voltammetric and spectrophotometric studies. *Analytica Chimica Acta*, 2012, vol. 745, no. 1, pp. 85-91.
16. Danilov F.I., Protsenko V.S., Ubiikon' A.V. Kinetic regularities governing the reaction of electrodeposition of iron from solutions of citrate complexes of iron(III). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, vol. 41, no. 12, pp. 1282-1289.