

ОСОБЛИВОСТІ КАТОДНИХ ПРОЦЕСІВ В РОЗЧИНАХ МЕТАНСУЛЬФОНАТІВ ЗАЛІЗА (II)

В.С. Вікторов¹, Г.Г. Тульський²

¹ аспірант кафедри Технічної електрохімії НТУ «ХПІ», Харків, Україна

² професор кафедри Технічної електрохімії, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків, Україна

Viacheslav.Viktorov@ihti.khpi.edu.ua

Метансульфонатні (або метилсульфонатні) розчини широко використовуються при гальванообробці поверхонь конструкційних матеріалів. Метансульфонатні електроліти мають широкий діапазон робочих густин струму [1].

Вольтамперні залежності одержані при використанні потенціостату МТехSPG-500S. Як робочий електрод, використовували зразок зі Ст3 квадратного перерізу з робочою поверхнею 1 см². Тильна, бічні поверхні зразка та струмовідвід були ізольовані полімерним покриттям з епоксидної смоли ЕД 20. Іншим робочим електродом виступав зразок з міді М0 квадратного перерізу з робочою поверхнею 1,5 см², тильна, бічні поверхні зразка та струмовідвід також були ізольовані полімерним покриттям з епоксидної смоли ЕД 20. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод з площею поверхні 10 см². Електрод порівняння – хлорсрібний електрод марки ЕВЛ-1М1. Підведення електрода порівняння до поверхні робочого електрода здійснювали за допомогою скляного ключа. Експерименти проводили в скляній ячійці об'ємом 200 см³, при температурі 293 К.

Для дослідження кінетики суміщених катодних процесів використовували модельні розчини заліза (II) метансульфонату. У якості матеріалу катоду застосовували Ст3 та мідь. Вибір матеріалу катоду ґрунтувався на різних електрохімічних властивостях цих обраних металів по відношенню до водневої реакції. Так, залізо характеризується низькою перенапругою виділення водню, а мідь – високою. Це дозволить оцінити вплив водневої реакції на перебіг суміщених катодних процесів при гальванічному осадженні заліза.

Катодні залежності, у досліджуваних розчинах, одержані на сталевому електроді, показали значний вплив концентрації заліза (II) метансульфонату на електрохімічні показники відновлення заліза.

Так, підвищення концентрації заліза (II) метансульфонату призводить до зниження катодного потенціалу, особливо в діапазоні 1,5...2,0 моль·дм⁻³. Це вказує на зростання концентрації Fe²⁺ у складі прикатодного шару, що позитивно впливає на перебіг цільового процесу – відновлення заліза і гальмує побічний процес – виділення водню. Тобто при цих густинах струму катодний процес лімітується електрохімічною стадією відновлення Fe²⁺.

Підвищення густини струму, очікувано, призводить до зростання катодного потенціалу, яке вказує на зростаючі енергетичні ускладнення по вбудові Fe²⁺ у прикатодний шар. Слід відзначити, що при концентрації 0,5 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату різниця між потенціалами першої і другої, з досліджуваних густин струму складає 45 мВ, а другої і третьої – 80 мВ. Водночас, при концентрації 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату різниця між потенціалами першої і другої густин струму складає 8 мВ, а другої і третьої – 32 мВ. Це вказує на позитивний вплив на зростання концентрації Fe²⁺ у прикатодному шарі за рахунок витіснення прекурсорів відновлення водню. Водень, який виділяється суміщено з осадженням заліза, головним чином

впливає на формування катодного шару заліза та гальмує росту кристалів заліза, впливає на структуру та механічні властивості шару покриття [2]. Зниження виходу за струмом суміщеної водневої реакції знижує наводнювання деталі, яка піддається осталенню.

Проведені дослідження вказують на позитивний вплив зростання Fe^{2+} у прикатодному шарі, яке досягається за рахунок зростання

концентрації заліза (II) метансульфонату та густини катодного струму. Так Тафелівська ділянка для розчину 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату закінчується при густинах струму більших за 0,1 А·см⁻² при 293 К, що вказує на перспективність використання досліджуваних електролітів для осталення деталей у машинобудуванні.

Суттєвою проблемою виділення водню при проведенні катодного процесу є підлогування прикатодного шару. рН прикатодного шару може відрізнятись від показника в об'ємі електроліту на 3...4 одиниці. Це призводить до утворення заліза гідроксиду та включення останнього у склад покриття залізом. Для мінімізації підлогування прикатодного шару буде досліджено вплив перемішування електроліту та організації його потоку у між електродному просторі.

Для оцінки впливу на катодний процес суміщеного виділення водню було досліджено вольтамперні характеристики катодного процесу у розчині 0,5 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату на мідному електроді. Обране значення концентрації заліза (II) метансульфонату дозволяє більш чітко встановити вплив водневої реакції на перебіг катодного процесу.

Тафелівська ділянка виділення заліза на мідному катоді характеризується низькою перенапругою ($b \approx 80$ мВ) та широким діапазоном робочих густин струму – від 0,004 до 0,1 А·см⁻². Аналогічні показники для сталевому катоду в досліджуваному електроліті склали: $b \approx 120$ мВ, діапазон робочих густин струму – від 0,001 до 0,01 А·см⁻². Наведені результати вказують на суттєвий негативний вплив суміщеної реакції виділення водню на осадження заліза з метансульфонового електроліту.

Для гальмування суміщеної реакції виділення водню необхідно збільшити температуру електроліту, застосовувати перемішування електроліту у між електродній області та не допускати зниження рН в об'ємі електроліту.

Висновки. Встановлено доцільність використання розчину 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату при електрохімічному осадженні заліза. Вперше показано, що підвищення концентрації заліза (II) метансульфонату в діапазоні 1,5...2,0 моль·дм⁻³ найбільш суттєво призводить до зниження катодного потенціалу. Це позитивно впливає на перебіг цільового процесу – відновлення заліза і гальмує побічний процес – виділення водню. Порівняння кінетики катодного процесу на залізному і мідному електродах показало, що суміщене з осадженням заліза, виділення водню суттєво негативно впливає на осадження заліза на сталевому катоді і має незначний вплив при застосування мідного катоду.

Список літератури:

1. Скар Ю.Є. Електроосадження металів родини ферруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту. Дис. доктора хім. наук, Дніпро, 2019, 401с.
2. Díaz S.L., Calderón J.A., Barcia O.E., Mattos O.R. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta.*-2008.-Vol. 53, Issue 25, Pages 7426-7435.
3. Binnemans K., Jones P.N. Methanesulfonic acid (MSA) in clean processes and applications: a tutorial review. *Green Chem.*- 2024.-Vol.26.-P. 8583-8614.