

# ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.6/28>**Кривошеєва В.С.**

Комунальний заклад «Харківський ліцей № 161 «Імпульс» Харківської міської ради»

**Федоскіна С.В.**

Комунальний заклад «Харківський ліцей № 161 «Імпульс» Харківської міської ради»

**Кириленко М.І.**

Комунальний заклад «Харківський ліцей № 161 «Імпульс» Харківської міської ради»

**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## УМОВИ СПІВОСАДЖЕННЯ CU, NI І ZN В ПОЛІЛІГАНДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Покриття сплавами системи Cu-Ni-Zn мають різні, необхідні промисловості, функціональні властивості, однак їх електроосадження обмежено значною різницею стандартних потенціалів. Стаття присвячена порівнянню катодних процесів розряду і анодних процесів розчинення міді, нікелю і цинку в пірофосфатно-цитратних і аміакатно-гліцинатних електролітах для оцінки умов їх співосадження. Об'єкт досліджень – циклічні вольтамперні залежності в пірофосфатно-цитратних і аміакатно-гліцинатних електролітах для електроосадження міді, нікелю і цинку. Залежності отримано за допомогою потенціостату MTech SPG-500fast. Виявлено, що виділення металів з пірофосфатно-цитратних електролітів відбувається з більшою на 200–700 мВ поляризацією, ніж з аміакатно-гліцинатних, а їх розчинення – в 1,5–2 рази з більш низькою припустимою анодною густиною струму. За рахунок зв'язування іонів металів в полілігандних електролітах в міцні комплекси, їх рівноважні потенціали зміщуються в бік від'ємних значень на 400–600 мВ в порівнянні зі стандартними потенціалами. Однак в пірофосфатно-цитратному електроліті різниця рівноважних потенціалів між металами зменшується лише на 20–50 мВ, тоді як в аміакатно-гліцинатному – на 170–190 мВ. Показано, що, з урахуванням ефектів деполізації при виділенні в сплав від'ємного металу і надполізації при виділенні позитивного металу в обох електролітах можливо співосадження в компактному вигляді нікелю з цинком, а також міді з нікелем – з пірофосфатно-цитратному електроліті завдяки більшій поляризованості при виділенні міді з цього електроліту в порівнянні з аміакатно-гліцинатним. Зазначено, що через значну різницю потенціалів виділення міді і нікелю з цинком в аміакатно-гліцинатному електроліті, при густинах струму нижче за граничний виділення міді, їх співосадження буде досягатися лише при більших густинах струму з розвиненням поверхні за рахунок включення дисперсної міді.

**Ключові слова:** мідь, цинк, нікель, електроосадження сплавів, аміакатно-гліцинатний електроліт, пірофосфатно-цитратний електроліт.

**Постановка проблеми.** Покриття сплавами Cu-Zn, Cu-Ni, Zn-Ni і CuNiZn використовуються у промисловості тому що, окрім міцності зчеплення, корозійної стійкості, твердості, мають певні функціональні властивості [1]. Наприклад, використовують електрокаталітичну активність, пам'ять форми покриттів сплавом Cu-Zn [2–4]. Покриття зі сплавом Cu-Ni-Zn пропонуються для захисту сталевих виробів від корозії як більш стійке

до корозії, ніж сплав Zn-Ni [5]. Пористі покриття сплавом Cu-Ni-Zn використовують як каталітичне активне в реакціях окислення глюкози [6], відновлення нітрату ( $\text{NO}_3^-$ ) [7], виділення водню при електролізі води у лужному середовищі [8].

Складність співосадження цих металів обумовлена значною різницею стандартних потенціалів, яка складає близько 1 В. Тому електроосадження покриттів подвійними і потрійним сплавом

системи Cu-Ni-Zn здійснюється з використанням комплексних сполук цих металів, які забезпечують зближення потенціалів їх розряду. Найбільш поширені ціанідні електроліти [9, 10]. Однак їх токсичність потребує використання інших електролітів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для електроосадження покриттів сплавами системи Cu-Ni-Zn використовують різні комплексні електроліти. Це амікатні [11], пірофосфатні [12], гліцерольні [13], полілігандні [14], пропонують іонні рідини [7] й глибокі евтектичні розчинники [15].

Але кожний з електролітів має, окрім переваг, ще й свої недоліки. Тому створення більш досконалих електролітів є актуальним завданням.

**Метою досліджень** було порівняння катодних процесів розряду і анодних процесів розчинення міді, нікелю і цинку в пірофосфатно-цитратних і амікатно-гліцинатних електролітах для оцінки умов їх співосадження.

**Виклад основного матеріалу дослідження.**  
*Методика.* Для приготування електролітів використано хімічні реактиви кваліфікації «х.ч.» або «ч.д.а.» та дистильовану воду. Склад пірофосфатно-цитратних електролітів «Cu1», «Ni1», «Zn1» і амікатно-гліцинатних електролітів «Cu2», «Ni2», «Zn2» наведено у табл. 1.

Поляризаційні дослідження проведено з використанням потенціостату MТech SPG-500fast. Циклічні поляризаційні залежності (ЦВА) отримали починаючи з потенціалу розімкненого кола початку у катодному напрямку до досягнення густини струму 85–90 мА/см<sup>2</sup>, потім – у анодну сторону до активного виділення кисню. Швидкість розгортки потенціалів при реєстрації поляризаційних залежностей складала 10 мВ/с. Робочим електродом для поляризаційних досліджень був електрод з платинової фольги площею 1 см<sup>2</sup>. Допоміжний електрод – електрод з платинової фольги площею 2 см<sup>2</sup>. Електрод порівняння – хлорид срібний, відносно якого наведено всі потенціали.

Вихід за струмом визначали як співвідношення кількості електрики за анодний період ЦВА (до початку виділення кисню) та за катодний період.

Таблиця 1

Склад електролітів

Вміст компонента, моль/дм <sup>3</sup>	Назва електроліту					
	«Cu1»	«Ni1»	«Zn1»	«Cu2»	«Ni2»	«Zn2»
[Cu <sup>2+</sup> ]	0,5	–	–	0,35	–	–
[Ni <sup>2+</sup> ]	–	0,5	–	–	0,35	–
[Zn <sup>2+</sup> ]	–	–	0,5	–	–	0,35
[Cit <sup>3-</sup> ]	0,25	0,25	0,25	–	–	–
[P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> ]	1,0	1,0	1,0	–	–	–
[Gly]	–	–	–	0,65	0,65	0,65
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	–	–	–	2,14	2,14	2,14

**Результати досліджень.** В обох полілігандних електролітах як виділення міді, так й її розчинення, протікає за складним механізмом (рис. 1). Розряд міді з амікатно-гліцинатного електроліту починається, після гальмування нуклеації, зі швидкої стадії приєднання першого електрону і виходу після приєднання другого електрону вже при –0,5 В на граничний дифузійний струм (кр. 2). На відміну від цього електроліту, в пірофосфатно-цитратному електроліті розряд міді протікає зі значною поляризацією з виходом на граничний струм змішаної природи лише при –1,2 В (кр. 1). Тобто, діапазон осадження компактних покриттів міддю в пірофосфатно-цитратному електроліті розширюється на 700 мВ в порівнянні з амікатно-гліцинатним. Розчинення осаду міді в обох електролітах гальмується продуктами розчинення, однак припустима густина струму в амікатно-гліцинатному електроліті (кр. 2) в 1,5 рази вища (див. анодні гілки ЦВА), що сприяє кращому розчиненню мідних анодів в цьому електроліті.

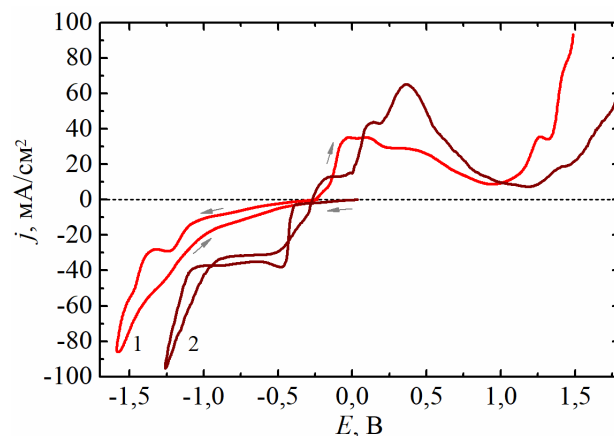


Рис. 1. ЦВА в пірофосфатно-цитратному електроліті «Cu1» (1) і амікатно-гліцинатному електроліті «Cu2» (2)

В полілігандних електролітах, що містять іони нікелю, розряд нікелю, після відновлення кисню, починається біля –0,7 В (рис. 2). На відміну від його розряду, наприклад, з сульфатного електроліту, катодні гілки ЦВА в полілігандних електролітах мають хвилі граничного струму. Розряд нікелю в пірофосфатно-цитратному електроліті значно більш утруднений (кр. 1). Анодні гілки свідчать про обмежену розчинність нікелевих осадів (вставка рис. 2) й про наявність можливості розчинення, хоча і з низькою швидкістю, нікелю в діапазоні потенціалів від 0,6 В до 0,9 В в амікатно-гліцинатному електроліті без додаткового введення хлоридів (кр. 2 рис. 2).

Цинк також з більшою поляризацією розряджається з пірофосфатно-цитратного електроліту (кр 1 рис. 3). Крім того, анодна гілка ЦВА свідчить, що розчинення цинку в цьому електроліті обмежується лише  $18 \text{ mA/cm}^2$  і потім, після пасивації продуктами розчинення, має струм пасивації  $5 \text{ mA/cm}^2$ . В амікатно-гліцинатному електроліті катодний осад цинку розчиняється повністю в подвійному анодному піку з припустимою густиною струму  $50 \text{ mA/cm}^2$  (кр. 2).

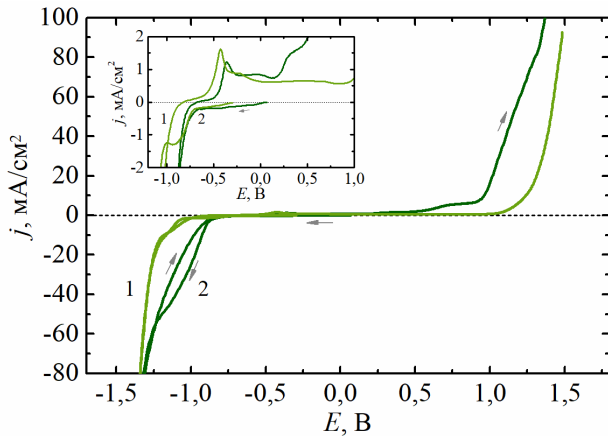


Рис. 2. ЦВА в пірофосфатно-цитратному електроліті «Ni1» (1) і амікатно-гліцинатному електроліті «Ni2» (2). Вставка – ЦВА у зменшеному масштабі

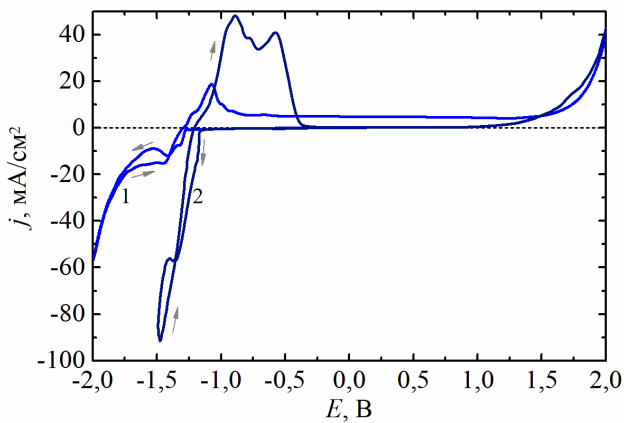


Рис. 3. ЦВА в пірофосфатно-цитратному електроліті «Zn1» (1) і амікатно-гліцинатному електроліті «Zn2» (2)

Наслідком більшої поляризації при виділенні металів з пірофосфатно-цитратних електролітів (ліві стовпчики діаграми рис. 4) є більш низький, ніж в амікатно-гліцинатних електролітах (праві стовпчики), вихід катодних осадів за струмом через сумісне виділення водню, яке прискорюється при більш від'ємних значеннях потенціалу. У випадку нікелю значення виходу за струмом лише умовно, через можливо неповне розчинення

в розрахунковому діапазоні потенціалів до виділення кисню.

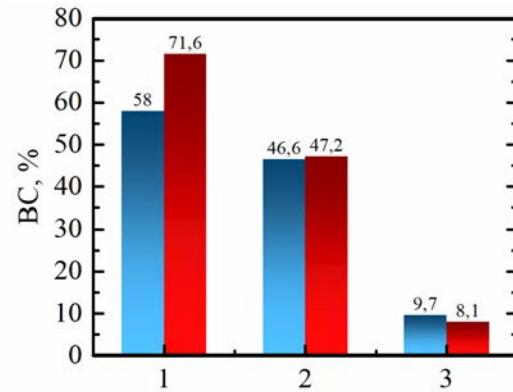


Рис. 4. Вихід за струмом в пірофосфатно-цитратних (ліві, голубі, стовпчики) і амікатно-гліцинатних (праві, червоні, стовпчики) електролітах «Zn1» і «Zn2» (1), «Cu1» і «Cu2» (2), «Ni1» і «Ni2» (3)

Оцінимо можливість співосадження Cu, Ni і Zn у полілігандних електролітах. У табл. 2 наведено порівняння значень стандартних потенціалів  $E^0$  цих металів у розчинах, які містять лише іони металів  $M^{2+}$ , і рівноважних потенціалів у полілігандних розчинах, значення яких отримали з перетину зворотного ходу катодних гілок ЦВА з віссю потенціалів (див. вставку рис. 5 для пірофосфатно-цитратного електроліту і вставку рис. 6 – для амікатно-гліцинатного).

Стандартні потенціали металів відрізняються більш ніж за  $0,5 \text{ V}$ , а стандартні потенціали міді й цинку – більш ніж за  $1 \text{ V}$  (табл. 2), через що співосадження цих металів у компактному вигляді в електролітах на основі простих гідратованих іонів металів не відбувається. В полілігандних електролітах іони усіх металів зв'язані в міцні комплекси, і рівноважні потенціали значно менші, ніж стандартні. В амікатно-гліцинатному електроліті різниця рівноважних потенціалів міді з нікелем і цинком зменшується на  $190 \text{ mV}$  і  $170 \text{ mV}$  відповідно, проте в пірофосфатно-цитратному електроліті різниця рівноважних потенціалів між металам зменшується лише на  $20\text{--}50 \text{ mV}$  (табл. 2).

Завдяки більшій поляризованості катодна гілка ЦВА в електроліті «Cu1» (кр. 3 рис. 5) наближується до катодної гілки ЦВА в електроліті «Ni1» (кр. 2), що припускає можливість їх співосадження в пірофосфатно-цитратному електроліті у широкому діапазоні потенціалів. Наприклад, різниця потенціалів при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  складає  $190 \text{ mV}$  (табл. 2), що можливо подолати за рахунок ефектів деполізації при виділенні в сплав електронегативного металу нікелю і надполяри-

Потенціали металів при осадженні в порівнянні зі стандартними і рівноважними потенціалами

$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$j = 0$ мА/см <sup>2</sup>			$j = 10$ мА/см <sup>2</sup>		$j = 40$ мА/см <sup>2</sup>
	Електроліт	M <sup>2+</sup>	M <sup>2+</sup> -P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> -Cit <sup>3-</sup>	M <sup>2+</sup> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Gly	M <sup>2+</sup> -P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> -Cit <sup>3-</sup>	M <sup>2+</sup> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Gly
$E(\text{Cu})$	+0,34	-0,25	-0,27	-0,98	-0,41	-1,09
$E(\text{Ni})$	-0,25	-0,82	-0,67	-1,17	-0,92	-1,10
$E(\text{Zn})$	-0,76	-1,30	-1,20	-1,38	-1,18	-1,28
$E(\text{Ni}) - E(\text{Cu})$	-0,59	-0,57	-0,40	-0,19	-0,51	-0,01
$E(\text{Zn}) - E(\text{Ni})$	-0,51	-0,48	-0,53	-0,21	-0,26	-0,18
$E(\text{Zn}) - E(\text{Cu})$	-1,10	-1,05	-0,93	-0,40	-0,77	-0,19

зації при виділенні електропозитивного металу міді. Приблизно така ж різниця потенціалів при виділенні нікелю і цинку при густині струму 10 мА/см<sup>2</sup>, 210 мВ. Але різниця потенціалів виділення міді й цинку складає вже 400 мВ, й їх співосадження більш вірогідно при зменшенні концентрації іонів міді і збільшенні концентрації іонів цинку в електроліті.

На відміну від пірофосфатно-цитратного електроліту мідь виділяється з амікатно-гліцинатного електроліту з низькою перенапрягою (кр. 3 рис. 6), через що до досягнення її граничного струму співосадження з нікелем і цинком неможливо: наприклад, при густині струму 10 мА/см<sup>2</sup> різниця потенціалів складає 510 і 770 мВ відповідно. Але співосадження цинку з нікелем, за умови ефектів деполяризації і над поляризації, можливо як і в пірофосфатно-цитратному електроліті. Слід відмітити, що при густині струму вищій, ніж граничний струм виділення міді, 50 мА/см<sup>2</sup>, потенціали осадження усіх металів зближуються до 10–190 мВ (табл. 2). Тобто, співосадження буде досягатися, але з розвиненням поверхні за рахунок включення дисперсної міді на її граничному струмі.

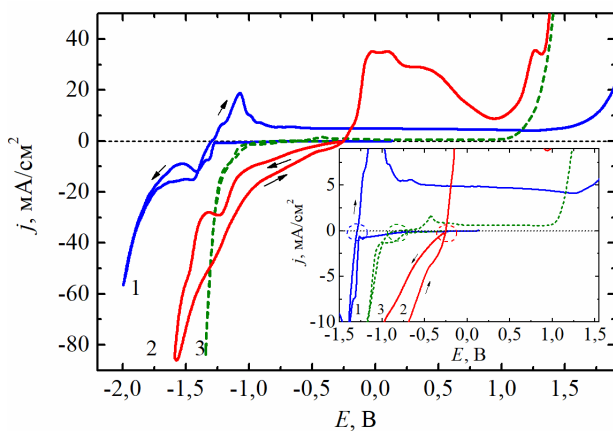


Рис. 5. ЦВА зі швидкістю розгортки потенціалів 10 мВ/с в пірофосфатно-цитратних електролітах «Zn1» (1), «Cu1» (2), і «Ni1» (3). Вставка – ЦВА в зменшеному масштабі

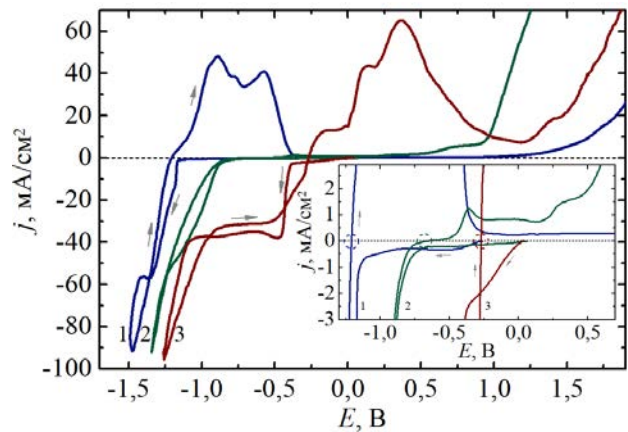


Рис. 6. ЦВА зі швидкістю розгортки потенціалів 10 мВ/с в амікатно-гліцинатних електролітах «Zn1» (1), «Cu1» (2), і «Ni1» (3). Вставка – ЦВА в зменшеному масштабі

**Висновки.** Дослідження методом циклічної вольтамперметрії розряду и розчинення міді, нікелю і цинку в пірофосфатно-цитратних і амікатно-гліцинатних електролітах показало, що:

- катодна поляризація при виділенні металів в пірофосфатно-цитратних електролітах на 200–700 мВ більша, ніж при виділенні з амікатно-гліцинатних. Розчинення катодних осадів усіх металів в обох електролітах через слабо лужне середовище гальмується продуктами розчинення, однак припустима анодна густина струму в амікатно-гліцинатних електролітах в 1,5–2 рази вища, що сприяє розчиненню анодів в цих електролітах;
- за рахунок зв'язування іонів металів в міцні комплекси в амікатно-гліцинатному електроліті різниця рівноважних потенціалів міді з нікелем і цинком зменшується на 190 мВ і 170 мВ відповідно, проте в пірофосфатно-цитратному електроліті різниця рівноважних потенціалів між металами зменшується лише на 20–50 мВ;
- мідь виділяється з амікатно-гліцинатного електроліту з низькою перенапрягою, через що до досягнення її граничного струму співосадження з нікелем і цинком неможливо; завдяки більшій

поляризуємості при виділенні міді з пірофосфатно-цитратного електроліту діапазон потенціалів осадження міді у компактному вигляді наближується до потенціалів осадження нікелю; в обох електролітах можливо співосадження нікелю з цинком в компактному вигляді;

– при густині струму вищій, ніж граничний струм виділення міді, в аміакатно-гліцинатному електроліті потенціали осадження усіх металів зближуються до 10–190 мВ, й їх співосадження буде досягатися, але з розвиненням поверхні за рахунок включення дисперсної міді на її граничному струмі.

#### Список літератури:

1. Kaliaraj G.S., Vishwakarma V., Dawn S.S., Karthik A., Vigneshwaran S., Naidu G.D. Reduction of sulphate reducing bacterial survival by Cu-Ni, Zn-Ni and Cu-Zn-Ni coatings using electroless plating technique for oil/diesel pipeline applications. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 45. P. 6804–6806.
2. Özdemir R., Karahan İ. H., Karabulut O. A study on the electrodeposited Cu-Zn alloy thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016. Vol. 47. No. 11. P. 5609–5617.
3. Ballesteros J.C., Gómez-Solís C., Torres-Martínez L.M., Juárez-Ramírez I. Electrodeposition of Cu-Zn intermetallic compounds for its application as electrocatalyst in the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10. P. 2892–2903.
4. Yurdal K., Karahan İ.H. Phase Formation in Electrodeposited Cu-Zn Alloy Films Produced from Ultrasonicated Solutions. *Acta Physica Polonica A*. 2017. Vol. 132. No. 3. P. 1091–1094.
5. M. Heshmati, D. Seifzadeh, P. Shoghi, M. Gholizadeh-Gheshlaghi, “Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 328. P. 20–29.
6. Liu B., Li Z. Electrochemical treating of a smooth Cu-Ni-Zn surface into layered micro-chips of rice grain-like Cu/Ni (OH)<sub>2</sub> nanocomposites as a highly sensitive enzyme-free glucose sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. Vol. 855. P. 113493.
7. Lo N. C., Yu C. L., Chen P. Y. Characterization of Nanowire-Constructed Porous CuZn and CuNiZn Nitrate-Active Electrodes Prepared via Galvanic Displacement on Electrodeposited Zn Templates in Ionic Liquids. *Journal of Electronic Materials*. 2023. Vol. 52(5). P. 2995–3007.
8. Maizelis A., Bairachniy B. Formation of multilayer metal-hydroxide electrode with developed surface for alkaline water electrolysis. *Materials Today: Proceedings*. 2019, Vol. 6. P. 227–231.
9. Fujiwara Y., Enomoto H. Electrodeposition of β'-Brass from Cyanide Baths with Accumulative Underpotential Deposition of Zn. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147. No. 5. P. 1840.
10. Faust C.L., Montillon G.H. The Electrodeposition of Copper-Nickel-Zinc Alloys from Cyanide Solutions, Part III. *Transactions of The Electrochemical Society*. 1938. Vol. 73(1). P. 417.
11. Ibrahim M.A., Bakdash R. S. New cyanide-free ammonia bath for brass alloy coatings on steel substrate by electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. Vol. 10. No. 2105. P. 9666.
12. Hacıbrahimoglu M., Yavuz A., Oztas M., Bedir M. Electrochemical and structural study of zinc-rich brass deposited from pyrophosphate electrolyte onto the carbon steel Dig. *J. Nanomater. Biostruct.* 2016. Vol. 11. P. 251–262.
13. Das S., Jena S., Bantia S., Mitra A., Das S., Das K. Novel pulse potentiostatic electrodeposition route for obtaining pure intermetallic Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>-CuZn composite coating using glycerol-NaOH based electrolyte with advanced scratch resistance and anti-corrosive properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 792, P. 770–779.
14. Maizelis A. Electrochemical Formation of multilayer coatings: copper-nickel alloys and oxo-hydroxides : monograph. Lap Lambert Academic Publishing, 2021. 173 p.
15. Lo N.C., Sun I.W., Chen P.Y. Electrochemical preparation of porous ZnCuNi by electrodeposition in ethaline deep eutectic solvent followed by anodic or cathodic dealloying in alkaline aqueous solutions for higher nitrate reduction activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021. Vol. 890. P. 115256.

#### **Kryvosheieva V.S., Fedoskina S.V., Kyrylenko M.I., Maizelis A.O. CONDITIONS OF Cu, Ni and Zn CODEPOSITATION IN POLYLIGAND ELECTROLYTES**

*Coatings by alloys of the Cu-Ni-Zn system have various functional properties necessary for industry, but their electrodeposition are limited by a significant difference in standard potentials. The article is devoted to the comparison of cathodic processes of discharge and anodic processes of dissolution of copper, nickel and zinc in pyrophosphate-citrate and ammonia-glycinate electrolytes to assess the conditions of their codeposition. The object of research is cyclic voltammograms in pyrophosphate-citrate and ammonia-glycinate electrolytes for the electrodeposition of copper, nickel, and zinc. The dependences were obtained using the MTech SPG-500fast potentiostat.*

*It was found that the deposition of metals from pyrophosphate-citrate electrolytes occurs with a 200–700 mV higher polarization than from ammonia-glycinate electrolytes, and their acceptable anodic current density is 1.5–2 times lower. Due to the binding of metal ions into strong complexes in polyligand electrolytes, their equilibrium potentials shift towards negative values by 400–600 mV compared to standard potentials. However, in the pyrophosphate-citrate electrolyte, the equilibrium potential difference between the metals decreases by only 20–50 mV, while in the ammonia-glycinate electrolyte, it decreases by 170–190 mV. It is shown that, taking into account the effects of depolarization during the deposition of a negative metal and under potential deposition of a positive metal, codeposition of nickel with zinc is possible in both electrolytes in a compact form. Due to greater polarizability during the discharge of copper from pyrophosphate-citrate electrolyte in comparison with ammonia-glycinate one, codeposition of copper with nickel is possible in pyrophosphate-citrate electrolyte in a compact form also. It is noted that due to the significant difference of copper potential and other metal potentials in the ammonia-glycinate electrolyte, at current densities lower than copper limiting current density, their codeposition will be achieved only at higher current densities with surface development due to the inclusion of dispersed copper.*

**Key words:** *copper, zinc, nickel, alloy electrodeposition, ammonia-glycinate electrolyte, pyrophosphate-citrate electrolyte.*