

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ОСТАПЕЦЬ ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.654.2:(546.571+546.719+546.732)+544.653.3+66.087.7

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
СПЛАВІВ РЕНІЮ ЗІ СРІБЛОМ І КОБАЛЬТОМ

102 – Хімія (Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Остапець О. О.

Наукові керівники:

доктор технічних наук Берсірова Оксана Леонідівна

та

кандидат хімічних наук Японцева Юлія Сергіївна

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Остапець О. О. Електрохімічний синтез, структура та властивості сплавів ренію зі сріблом і кобальтом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія (Природничі науки). – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, 2026.

Дисертаційна робота спрямована на вирішення актуальної задачі – створення наукових засад керованого електрохімічного синтезу нових матеріалів на основі ренію, срібла та кобальту із заданими функціональними властивостями для потенційного застосування в сучасних промислових технологіях. Поєднання ренію зі сріблом відкриває можливість створення перспективних електроконтактних покриттів, у яких висока електропровідність срібла доповнюється підвищеною зносо- та корозійною стійкістю і термічною стабільністю, що забезпечує реній. Отримання сплавів срібла з ренієм стандартними металургійними методами ускладнене через велику різницю в температурах плавлення та відсутність взаємної розчинності компонентів, подолати яку дозволяє електрохімічний метод синтезу, відкриваючи шлях до одержання нових матеріалів.

Це зумовило необхідність розробки ефективного електрохімічного синтезу сплавів Ag–Re, а саме: створення нового електроліту, встановлення закономірностей електродних процесів, їх кінетики та визначення умов керованого співосадження функціональних наноструктурованих покриттів заданого складу та властивостей.

Використання кобальту як додаткового компонента та розробка двох нових електролітів дали змогу отримати трикомпонентні покриття Ag–Co–Re із підвищеним вмістом ренію, порівняно з двокомпонентним Ag–Re, та новими функціональними властивостями.

У роботі вперше досліджено взаємозв'язок між складом електролітів, умовами електролізу, хімічним складом і структурою покриттів у системах Ag–Re, Co–Re та Ag–Co–Re, а також визначено вплив цих параметрів на механічні та функціональні властивості матеріалів – твердість, корозійну стійкість, електрокаталітичну активність.

Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку використаних джерел. Дисертацію викладено на 165 сторінках, вона містить 41 рисунок, 5 таблиць та 169 бібліографічних посилань.

Перший розділ містить аналіз сучасного стану досліджень з електрохімічного синтезу сплавів ренію зі сріблом, а саме: особливості електроосадження срібла та його сплавів, ренію та його сплавів (в тому числі з металами підгрупи заліза); способи одержання та властивості покриттів Ag–Re; сучасні уявлення про механізми співосадження ренію в електролітичному сплав; існуючі підходи до забезпечення електрохімічного співосадження металів (відомі електроліти та режими електролізу).

На підставі аналізу літературних даних сформульовано мету дисертаційної роботи та її основні завдання.

Другий розділ містить характеристику застосованих методів досліджень, устаткування та реактивів.

У третьому розділі наведено результати досліджень електрохімічного синтезу бінарних сплавів Ag–Re. Розроблено новий діціаноаргентатно-перренатний електроліт на основі боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буферного розчину сріблення для електроосадження покриттів Ag–Re.

За результатами вольтамперометричних досліджень у діціаноаргентатно-перренатних розчинах із різними співвідношеннями компонентів визначено кінетичні параметри процесу співосадження. Потенціал граничного струму на поляризаційних кривих для всіх досліджених складів електроліту становить $-0,65$ В (відн. Ag/AgCl). Початкові ділянки

стаціонарних поляризаційних кривих оброблено в координатах Тафеля, з яких розраховано коефіцієнти перенесення заряду та густину струмів обміну. Процес електроосадження перебігає за умов змішаної кінетики. Енергія активації стадії перенесення заряду, визначена за температурною залежністю густини струму обміну в координатах Арреніуса, становить $65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Шляхом варіювання співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ від 10:1 до 1:10 осаджено покриття з вмістом ренію в діапазоні від 0,15 до 13,5 мас. %.

За співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]=10:1$ густину струму змінювали від 3 до $15 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, а температуру – від 20 до 60 °С, з перемішуванням і без. За фіксованої густини струму $30 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ та температури 20 °С співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ варіювали в діапазоні: 10:1; 2:1; 1:1.5; 1:5; 1:10.

Покриття осаджували в гальваностатичному режимі на мідну підкладку. Визначено, що підвищення густини струму призводить до зменшення вмісту ренію в осаді та зниження виходу за струмом з 98% до 66%, причому ця закономірність зберігається незалежно від температури та інтенсивності перемішування.

Також досліджено вплив етаноламінових добавок на процес електроосадження Ag–Re. Виявлено їх протилежну дію: триетаноламін (ТЕА) інгібує електродний процес, що пояснюється адсорбцією молекул ТЕА на катодній поверхні, тоді як моноетаноламін (МЕА) активує процес і додатково запобігає пасивації срібного анода. Активуючу дію МЕА може бути пов'язано з утворенням полілігандного комплексу з іонами Ag(I) , яка полегшує перенесення заряду. Покриття, осажені з електролітів модифікованих МЕА містять більше ренію в порівнянні з ваннами без добавок.

Рентгенофазовий аналіз покриттів Ag–Re засвідчив формування нанокристалічної структури з розміром кристалітів 28,7 – 35,0 нм. Осади, отримані з ванн, збагачених сріблом, мають деформовану ґратку з підвищеним параметром a_0 – від 4,077 Å для електроосадженого срібла до 4,096 Å для сплавів Ag–Re, що свідчить про вбудовування атомів ренію у кристалічну ґратку срібла з її розширенням. На дифрактограмах покриттів із найвищим

вмістом ренію (13,5 мас.%) зафіксовано додаткові піки, які можуть відповідати кристалічним площинам ReO_3 та Re_2O_7 , що вказує на ймовірність часткового перебування ренію в оксидній формі.

Мікротвердість покриттів Ag-13,5Re більш ніж у півтора рази перевищує твердість чистого електролітичного срібла ($116,1 \pm 19,8$ проти $74,6 \pm 9,7$ кг·мм⁻²). Виявлено лінійну залежність мікротвердості від розміру кристалітів у координатах Голла-Петча, що підтверджує зміцнення за рахунок подрібнення зерна.

На основі отриманих результатів визначено «діапазон функціонального електроосадження» ($[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]=10:1$; $j = 2,5-6$ мА·см⁻², $t = 19-33$ °C), у межах якого формуються покриття зі стабільним вмістом ренію 0,7–1,5 мас.% Re, що, згідно з літературними даними, свідчить про їх придатність для використання в якості електроконтактних матеріалів, які зберігають стабільні механічні та електричні характеристики у широкому інтервалі температур.

Четвертий розділ містить результати досліджень електрохімічного співосадження ренію з кобальтом для перевірки придатності кобальту як металу-медіатора з метою отримання трикомпонентного сплаву срібла з ренієм для формування покриттів з ширшим, ніж для подвійного сплаву, вмістом ренію та забезпечення нових функціональних властивостей.

Для електроосадження сплавів Co–Re вперше розроблено полілігандний пірофосфатно-аміачний електроліт, з якого отримано нанокристалічні покриття з вмістом ренію від 17,7 до 43,8 ат.% при виході за струмом 46–76 %. Хімічний склад отриманих з цього електроліту покриттів визначається густиною струму осадження та концентрацією перренат-іонів у розчині.

Методами стаціонарної та потенціодинамічної вольтамперометрії встановлено, що осадження сплавів відбувається в області граничних струмів відновлення металів та інтенсивного виділення водню. Процес перебігає із змішаним дифузійно-кінетичним контролем із попередньою хімічною стадією

дисоціації полілігандного комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$. Максимальний вміст ренію у сплаві досягається за густини струму $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, що відповідає першому граничному плато на поляризаційній кривій.

Рентгенофазовий аналіз покриттів Co–Re показав формування твердих розчинів ренію в обох модифікаціях кобальту – гексагональній щільноупакованій (ГЩУ, ϵ -Co) та гранецентрованій кубічній (ГЦК, γ -Co). Параметри ґратки закономірно зростають із підвищенням вмісту ренію внаслідок вбудовування атомів Re, які мають більший атомний радіус ($r_{\text{Re}} = 0,137 \text{ нм}$, $r_{\text{Co}} = 0,125 \text{ нм}$). Для всіх отриманих зразків характерна нанокристалічна структура з розміром кристалітів 6–8 нм.

Електрокаталітичну активність покриттів Co–Re досліджено у реакції виділення водню (РВВ) в розчині 1 М КОН. Найвищу активність демонструє сплав із вмістом 30,4 ат.% Re, для якого перенапряга реакції є найнижчою, а густина струму обміну сягає $1,0\cdot 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Подальше збільшення вмісту ренію призводить до формування нанокристалічних текстурованих покриттів, які характеризуються нижчою електрокаталітичною активністю та зменшеною здатністю до абсорбції водню.

Досліджено взаємодію покриттів Co–Re з воднем методами хроновольтамперометрії та хронопотенціометрії. Найвища здатність до абсорбції водню (6,1 ат.%) знайдена для сплаву із 30,4 ат.% Re, що відповідає стехіометрії інтерметаліду типу AB_2 – ReCo_2 та створює передумови для утворення гідридних фаз. Кореляція між електрокаталітичною активністю у РВВ та водневою ємністю вперше простежена саме для електролітичних сплавів Co–Re.

П'ятий розділ присвячено синтезу нового електролітичного сплаву Ag–Co–Re, на основі розроблених для бінарних сплавів Ag–Re та Co–Re електролітів та умов осадження, наведених в попередніх розділах.

Реалізовано дві стратегії синтезу: модифікування пірофосфатно-аміачного електроліту, призначеного для електроосадження сплаву Ag–Co

шляхом додавання перренату калію, та модифікування цитратного електроліту для осадження сплавів Co–Re шляхом додавання діціаноаргентату калію. Це дозволило отримати покриття із широким діапазоном складу: 15,7–94,6 ат.% Ag; 3,2–35,8 ат.% Co; 0,2–48,5 ат.% Re.

Методом стаціонарної вольтамперометрії показано, що при додаванні $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ вольтамперна крива зміщується в катодний бік приблизно на 170 мВ порівняно із залежностями, отриманих в розчинах, які містять тільки комплекси кобальту та іони перренату. Такий зсув пояснюється тим, що розряд диціаноаргентатного комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ перебігає за більш високої перенапруги, електропозитивний метал розряджається на електроді першим, і подальше осадження кобальту з ренієм в трикомпонентний сплав відбувається вже на поверхні срібла. Срібло характеризується високою перенапругою виділення водню. Це є важливим, оскільки сплави Co–Re з усіх водних розчинів осаджуються в області потенціалів виділення водню, і при утворенні такого сплаву відновлення водню слід розглядати не лише як паралельну небажану реакцію, а й як джерело адатомів водню на поверхні, які сприяють відновленню ренію до металу за хімічним механізмом. Тому співосадження трьох металів спостерігається лише тоді, коли досягається граничний струм за іонами срібла, вихід за струмом срібла знижується та створюються умови для виділення водню, а разом з ним сплаву Co–Re.

Кобальт є металом, який не змішується із сріблом за рівноважних умов. Отримати сплави цих металів металургійним шляхом неможливо, проте електрохімічний метод надає можливість формувати суцільні гладкі покриття із різним співвідношенням компонентів. У досліджуваній в даній роботі системі кобальт виконує роль металу-медіатора, який, з одного боку, може бути співосаджений одночасно із сріблом, а з іншого – здатний утворювати електролітичні сплави з ренієм у широкому діапазоні вмісту тугоплавкого компоненту. Тобто завдяки сплавоутворенню з кобальтом вміст ренію можна значно підвищити, що є дуже складною задачею при прямому співосадженні

Ag–Re, та забезпечити функціональні властивості нового наноматеріалу, які відрізняються від властивостей його окремих складових.

Методом рентгенівської дифракції показано, що для покриттів із найбільшим вмістом срібла спостерігаються чіткі піки кристалічної фази, інтенсивність яких зменшується, а ширина збільшується зі зменшенням вмісту срібла та збільшенням вмісту кобальту. Для всіх отриманих дифрактограм розраховано зміну кута дифракції, параметри ґратки a та c , розмір кристалітів та міжплощинні відстані в залежності від вмісту металів у покритті. Оскільки положення піків срібла не змінюється залежно від складу покриття, можна стверджувати, що постійна ґратки срібла відповідає значенню для чистого металу – $a = 4,077 \text{ \AA}$. Для ГЦУ-кобальту спостерігається анізотропна зміна параметрів кристалічної ґратки, а саме розширення в базисній площині $a0$ та зменшення по висоті c . Для ГЦК-кобальту також спостерігається збільшення параметра кристалічної ґратки, що є наслідком утворення твердого розчину з елементом, який має більший атомний радіус, – ренієм. На це вказують і розрахунки зміни міжплощинних відстаней порівняно з чистим кобальтом. Зі зменшенням вмісту срібла та збільшенням кількості кобальту та ренію у сплаві зменшується розрахований за рівнянням Шеррера розмір кристалітів, що підтверджує утворення наноструктурованих сплавів Ag–Co–Re.

Електрокаталітичні властивості та можливе застосування тернарних покриттів Ag–Co–Re досліджено на прикладі двох реакцій, що мають велике значення для сучасної хімічної промисловості та енергетики: реакцій виділення водню та відновлення CO_2 .

Електрокаталітичні властивості покриттів Ag–Co–Re у реакції виділення водню досліджено у розчині 1 М КОН. Перенапряга за густини струму $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ становить 130–150 мВ, а густина струму обміну в окремих випадках перевищує значення для бінарного Co–Re попри значний вміст електрокаталітично менш активного срібла, не утворюючи при цьому напружених наводнених покриттів.

Вимірювання методом лінійної вольтамперометрії у розчині 3 М K_2CO_3 продемонстрували електрокаталітичну активність покриттів Ag-Co-Re у реакції відновлення CO_2 . Поєднання в одному матеріалі наноструктурованого срібла, селективного до утворення CO , зі сплавом Co-Re , електроактивним у реакції виділення водню, забезпечує утворення синтез-газу ($\text{CO} + \text{H}_2$). Найвищий струм відновлення CO_2 зафіксовано для покриття з 54,8 ат.% Ag . Варіювання співвідношення $\text{Ag}/(\text{Co-Re})$ дає змогу керувати співвідношенням продуктів електролізу.

Корозійну стійкість покриттів оцінено поляризаційним методом у розчині 1 М KOH . Срібло є найбільш корозійностійким компонентом трикомпонентного покриття, тому зі збільшенням вмісту срібла спостерігається зсув потенціалу корозії у позитивний бік та зниження густини корозійного струму з $9,3 \cdot 10^{-6}$ до $4,4 \cdot 10^{-6}$ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Таким чином, варіюючи вміст ренію при формуванні покриттів на основі срібла, можна цілеспрямовано змінювати їхнє функціональне призначення: за низьких концентрацій (в діапазоні 0,7 – 1,5 мас.% Re) – це електроконтактні та зносостійкі матеріали зі стабільними характеристиками в широкому інтервалі температур; до 13,5 мас.% Re – матеріали з поєднанням підвищеної мікротвердості та збереженої електропровідності, що робить їх перспективними для електромеханічних з'єднань та контактних пар, які працюють в умовах підвищених механічних навантажень, перспективні для використання у вузлах з абразивним зношуванням; за середніх концентрацій (~30 ат.% Re у кобальтовій матриці) – це електрокаталізатори РВВ зі здатністю до абсорбції водню; при формуванні трикомпонентних сплавів Ag-Co-Re – це біфункціональні електрокаталітичні системи для одночасного виділення водню та відновлення CO_2 з отриманням синтез-газу керованого складу.

Наукова новизна одержаних результатів

Основні наукові результати, вперше встановлені в дисертаційній роботі:

- Запропоновано та реалізовано підхід до електрохімічного синтезу функціональних покриттів Ag–Re на основі розробленого диціанорагентатно-перренатного електроліту сріблення з боратно-фосфатно-карбонатним буфером (рН 7,0), до якого введено перренат-іони як джерело ренію. Підбором співвідношення $[Ag^+]:[ReO_4^-]$ від 10:1 до 1:10 вдалося варіювати вміст ренію в покриттях від 0,15 до 13,5 мас.%, що раніше не досягалося в жодному з описаних у літературі електролітів. Кінетичний аналіз показав, що співосадження перебігає за умов змішаного контролю з енергією активації $65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- Виявлено протилежну дію етаноламінових добавок на електродний процес: триетаноламін гальмує розряд, імовірно, через адсорбцію на катоді, тоді як моноетаноламін активує процес і водночас запобігає пасивації срібного анода, що пояснюється утворенням полілігандного комплексу з іонами Ag(I).
- Визначено «діапазон функціонального електроосадження» для формування електроконтактних матеріалів, які зберігають стабільні механічні та електричні характеристики у широкому температурному інтервалі, а саме: ($[Ag^+]:[ReO_4^-]=10:1$; $j = 2,5\text{--}6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 19\text{--}33 \text{ }^\circ\text{C}$), у межах яких формуються покриття зі стабільним вмістом ренію 0,7–1,5 мас.% Re.
- Виявлено лінійну залежність мікротвердості від розміру кристалітів у координатах Голла-Петча, що підтверджує зміцнення за рахунок подрібнення зерна.
- Проведено електрохімічний синтез двокомпонентних сплавів Co–Re з полілігандного пірофосфатно-аміачного електроліту. Отримано нанокристалічні покриття з вмістом ренію 17,7–43,8 ат.% та виходом за струмом 46–76 %. Встановлено, що співосадження металів перебігає за умов змішаної кінетики із попередньою хімічною стадією дисоціації комплексу $[Co(NH_3)_2(P_2O_7)]^{2-}$, а хімічний склад покриттів визначається густиною струму та концентрацією перренат-іонів у розчині. Показано, що незалежно від складу сплаву формуються тверді розчини ренію в ГЩУ- та ГЦК-кобальті з нанокристалічною структурою (розмір кристалітів 6–8 нм).

- Для електролітичних сплавів Co–Re встановлено взаємозв'язок між електрокаталітичною активністю в реакції виділення водню та здатністю до поглинання водню. Максимальну густину струму обміну водню ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) та найбільшу кількість поглиненого водню (6,1 ат.%) зафіксовано для сплаву з вмістом 30,4 ат.% Re, що пов'язано з утворенням інтерметаліду ReCo_2 та розширенням кристалічної ґратки сплаву.
- Запропоновано метод та реалізовано електрохімічний синтез тернарних наноструктурованих покриттів Ag–Co–Re, з пірофосфатно-аміачного та цитратного електролітів із широким діапазоном вмісту компонентів: 15.7–94.6 ат.% Ag, 3.2–35.8 ат.% Co, 0.2–48.5 ат.% Re, де кобальт виконує роль металу-медіатора, який здатен одночасно утворювати бінарні електролітичні сплави із сріблом та ренієм. Формування двохфазного сплаву, що містить нанокристалічні ГЦК-Ag та твердий розчин Co–Re з розміром зерен 1–7 нм підтверджено методом рентгенівської дифракції.
- Показано, що наноструктурований сплав Ag–Co–Re проявляє електрокаталітичну активність у реакції виділення водню ($j_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) перевищують активність не лише чистого срібла, а й бінарного сплаву Co–Re аналогічного складу, без формування напруженого наводненого сплаву. Також, встановлено електролітичну активність тернарних покриттів у реакції електровідновлення CO_2 у розчині 3 М K_2CO_3 , причому струм відновлення CO_2 визначається співвідношенням компонентів сплаву, що відкриває можливість цілеспрямованого керування складом синтез-газу через варіювання співвідношення Ag/(Co–Re).

Узагальнення отриманих даних дозволило вперше отримувати подвійні та потрійні електролітичні сплави срібла з ренієм з різними функціональними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані результати можуть бути покладені в основу технологічного регламенту отримання функціональних покриттів для електроконтактної техніки, водневої енергетики та електрокаталізу.

Покриття Ag–Re з вмістом 0,7 – 1,5 мас.% Re — як зміцнені, безпористі покриття, що характеризуються високою адгезією та корозійною стійкістю, зі стабільними механічними й електричними характеристиками в широкому інтервалі температур, із підвищеною мікротвердістю у 1,5 раза порівняно зі срібними (~13,5 ат.% Re), придатні для заміни традиційних срібних та золотих покриттів у електроконтактних вузлах, які працюють в умовах циклічних термічних навантажень.

Покриття Ag–Co–Re з вмістом до 30 ат.% Re — як біфункціональні електрокаталізатори реакції виділення водню та відновлення CO₂ з можливістю керування складом синтез-газу для потенційного застосування у технологіях утилізації парникових газів та водневій енергетиці.

Ключові слова: електрохімія, електроосадження, вольтамперометрія, сплав, електрокаталіз, реакція виділення водню (РВВ), корозійна стійкість, мікротвердість, функціональні покриття, контактні матеріали.

ABSTRACT

Ostapets O. O. Electrochemical synthesis, structure and properties of silver-rhenium alloys. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry (Natural Sciences). – V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is aimed at solving a topical problem — the development of scientific fundamentals for the controlled electrochemical synthesis of novel rhenium, silver and cobalt materials with predetermined functional properties for application in modern industrial technologies. Combining rhenium with silver offers the possibility of creating advanced electrical contact coatings, in which the high electrical conductivity of silver is complemented by the enhanced wear and corrosion resistance and thermal stability imparted by rhenium. The preparation of silver-rhenium alloys is hindered by the absence of mutual solubility of the components under equilibrium conditions, which can be overcome by the electrochemical synthesis method, opening the way to obtaining new materials.

This necessitated the development of an effective electrochemical synthesis of Ag–Re alloys, namely: the creation of a new electrolyte, the elucidation of electrode process regularities and their kinetics, and the determination of controlled codeposition conditions for functional nanostructured coatings with predetermined properties.

The use of cobalt as an additional component and the development of two new electrolytes enabled the preparation of ternary Ag–Co–Re coatings with an increased rhenium content compared to binary Ag–Re, as well as new functional electrocatalytic properties.

For the first time, the relationship between electrolyte composition, electrolysis conditions, chemical composition and structure of coatings in the Ag–Re, Co–Re and Ag–Co–Re systems has been investigated, and the influence of

these parameters on the mechanical and functional properties of the materials — hardness, corrosion resistance, and electrocatalytic activity — has been determined.

The work consists of an introduction, five chapters, conclusions, and a list of references. The dissertation is presented on 165 pages and contains 41 figures, 5 tables, and 169 bibliographic references.

The first chapter provides an analysis of the current state of research on the electrochemical synthesis of rhenium alloys with silver, including: the features of electrodeposition of silver and its alloys, rhenium and its alloys (including those with iron-group metals); methods of preparation and properties of Ag–Re coatings; current understanding of the mechanisms of rhenium codeposition into electrolytic alloys; existing approaches to electrochemical codeposition of metals (known electrolytes and electrolysis regimes).

Based on the analysis of the literature data, the aim and the main objectives of the dissertation have been formulated.

The second chapter describes the research methods, equipment, and reagents used in this work.

The third chapter presents the results of studies on the electrochemical synthesis of binary Ag–Re alloys. A novel dicyanoargentate–perrhenate electrolyte based on a borate–phosphate–carbonate (BPC) silver-plating buffer solution has been developed for the electrodeposition of Ag–Re coatings.

Voltammetric studies in dicyanoargentate–perrhenate solutions with various component ratios enabled the determination of kinetic parameters of the codeposition process. The limiting current potential on the polarization curves is -0.65 V (vs. Ag/AgCl) for all investigated electrolyte compositions. The initial segments of the steady-state polarization curves were analyzed in Tafel coordinates, from which the charge transfer coefficients and exchange current densities were calculated. The electrodeposition process proceeds under mixed kinetic control. The activation energy of the charge transfer step, determined from the temperature dependence of the exchange current density in Arrhenius coordinates, is 65 kJ·mol⁻¹.

By varying the $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ ratio from 10:1 to 1:10, coatings with rhenium content ranging from 0.15 to 13.5 wt.% were deposited.

At the $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ ratio of 10:1, the current density was varied from 3 to 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the temperature from 20 to 60 °C, with and without stirring. At a fixed current density of 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a temperature of 20 °C, the $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ ratio was varied in the range of 10:1; 2:1; 1:1.5; 1:5; 1:10.

The coatings were deposited in the galvanostatic mode onto a copper substrate. It was found that an increase in current density leads to a decrease in the rhenium content in the deposit and a reduction in current efficiency from 98% to 66%, and this trend is maintained regardless of temperature and stirring intensity.

The effect of ethanolamine additives on the Ag–Re electrodeposition process was also investigated. Their opposite effects were revealed: triethanolamine (TEA) inhibits the electrode process, which is attributed to the adsorption of TEA molecules on the cathode surface, while monoethanolamine (MEA) activates the process and additionally prevents passivation of the silver anode. The activating effect of MEA may be associated with the formation of a polyligand complex with Ag(I) ions, which facilitates charge transfer. Coatings deposited from MEA-modified electrolytes contain more rhenium compared to baths without additives.

X-ray diffraction analysis of Ag–Re coatings confirmed the formation of a nanocrystalline structure with crystallite sizes of 28.7–35.0 nm. Deposits obtained from silver-rich baths exhibit a distorted lattice with an increased parameter a_0 — from 4.077 Å for electrodeposited silver to 4.096 Å for Ag–Re alloys, indicating the incorporation of rhenium atoms into the silver crystal lattice with its expansion. In the diffractograms of coatings with the highest rhenium content (13.5 wt.%), additional peaks were detected that may correspond to the crystallographic planes of ReO_3 and Re_2O_7 , suggesting the possible partial presence of rhenium in an oxide form.

The microhardness of Ag–13.5Re coatings exceeds the hardness of pure electrolytic silver by more than 1.5 times (116.1 ± 19.8 vs. 74.6 ± 9.7 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$). A

linear dependence of microhardness on crystallite size in Hall–Petch coordinates was established, confirming strengthening through grain refinement.

Based on the obtained results, the "functional electrodeposition range" was determined ($[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-] = 10:1$; $j = 2.5\text{--}6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 19\text{--}33 \text{ }^\circ\text{C}$), within which coatings with a stable rhenium content of 0.7–1.5 wt.% Re are formed. According to the literature data, such coatings are suitable for use as electrical contact materials that maintain stable mechanical and electrical characteristics over a wide temperature range.

The fourth chapter presents the results of studies on the electrochemical codeposition of rhenium with cobalt to verify the suitability of cobalt as a mediator metal for obtaining a ternary silver–rhenium alloy and forming coatings with a broader range of rhenium content than achievable for the binary alloy, as well as for providing new functional properties.

For the electrodeposition of Co–Re alloys, a polyligand pyrophosphate–ammonia electrolyte was developed for the first time, from which nanocrystalline coatings with a rhenium content of 17.7 to 43.8 at.% were obtained at a current efficiency of 46–76%. The chemical composition of the coatings deposited from this electrolyte is determined by the deposition current density and the concentration of perrhenate ions in solution.

Steady-state and potentiodynamic voltammetry revealed that alloy deposition occurs in the region of limiting currents for metal reduction and intensive hydrogen evolution. The process proceeds under mixed diffusion-kinetic control with a preceding chemical step of dissociation of the polyligand complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$. The maximum rhenium content in the alloy is achieved at a current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, corresponding to the first limiting plateau on the polarization curve.

X-ray diffraction analysis of Co–Re coatings revealed the formation of solid solutions of rhenium in both cobalt modifications — hexagonal close-packed (hcp, ϵ -Co) and face-centered cubic (fcc, γ -Co). The lattice parameters increase systematically with increasing rhenium content due to the incorporation of Re atoms,

which have a larger atomic radius ($r_{\text{Re}} = 0.137$ nm, $r_{\text{Co}} = 0.125$ nm). All obtained samples exhibit a nanocrystalline structure with crystallite sizes of 6–8 nm.

The electrocatalytic activity of Co–Re coatings was investigated in the hydrogen evolution reaction (HER) in 1 M KOH solution. The highest activity was demonstrated by the alloy containing 30.4 at.% Re, for which the reaction overpotential is the lowest and the exchange current density reaches $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. A further increase in rhenium content leads to the formation of nanocrystalline textured coatings that exhibit lower electrocatalytic activity and reduced hydrogen absorption capacity.

The interaction of Co–Re coatings with hydrogen was studied by chronovoltammetry and chronopotentiometry. The highest hydrogen absorption capacity (6.1 at.%) was found for the alloy with 30.4 at.% Re, which corresponds to the stoichiometry of the AB_2 -type intermetallic compound ReCo_2 and creates prerequisites for hydride phase formation. The correlation between electrocatalytic activity in HER and hydrogen capacity has been traced for the first time specifically for electrolytic Co–Re alloys.

The fifth chapter is focused on the synthesis of a novel electrolytic Ag–Co–Re alloy, based on the electrolytes and deposition conditions developed for the binary Ag–Re and Co–Re alloys presented in the preceding chapters.

Two synthesis strategies were implemented: modification of the pyrophosphate–ammonia electrolyte designed for Ag–Co alloy electrodeposition by the addition of potassium perrhenate, and modification of the citrate electrolyte for Co–Re alloy deposition by the addition of potassium dicyanoargentate. This enabled the preparation of coatings with a broad range of compositions: 15.7–94.6 at.% Ag; 3.2–35.8 at.% Co; 0.2–48.5 at.% Re.

Steady-state voltammetry showed that upon the addition of $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, the voltammetric curve shifts cathodically by approximately 170 mV compared to the curves obtained in solutions containing only cobalt complexes and perrhenate ions. This shift is attributed to the fact that the discharge of the dicyanoargentate complex $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ proceeds at a higher overpotential. The more electropositive metal is

discharged at the electrode first, and the subsequent deposition of cobalt with rhenium into the ternary alloy occurs on the silver surface. Silver is characterized by a high hydrogen evolution overpotential. This is of particular importance, since Co–Re alloys from all aqueous solutions are deposited in the potential region of hydrogen evolution, and during the formation of such alloys, hydrogen reduction should be considered not only as an undesirable side reaction but also as a source of adsorbed hydrogen atoms on the surface, which promote the reduction of rhenium to the metallic state via a chemical mechanism. Therefore, the codeposition of all three metals is observed only when the limiting current for silver ions is reached, the current efficiency for silver decreases, and conditions for hydrogen evolution — and, consequently, for Co–Re alloy formation — are established.

Cobalt is a metal that is immiscible with silver under equilibrium conditions. Obtaining alloys of these metals by metallurgical methods is impossible; however, the electrochemical method enables the formation of continuous smooth coatings with various component ratios. In the system investigated in this work, cobalt serves as a mediator metal, which, on the one hand, can be codeposited simultaneously with silver, and on the other hand, is capable of forming electrolytic alloys with rhenium over a wide range of refractory component content. Thus, through alloying with cobalt, the rhenium content can be significantly increased — a task that is extremely challenging in direct Ag–Re codeposition — thereby providing the new nanomaterial with functional properties that differ from those of its individual constituents.

X-ray diffraction analysis showed that for coatings with the highest silver content, sharp peaks of the crystalline phase are observed, the intensity of which decreases and the width increases with decreasing silver content and increasing cobalt content. For all obtained diffractograms, the changes in diffraction angle, lattice parameters a and c , crystallite size, and interplanar spacings were calculated as a function of metal content in the coating. Since the positions of the silver peaks do not change with coating composition, it can be stated that the silver lattice constant corresponds to the value for pure metal — $a = 4.077 \text{ \AA}$. For hcp-cobalt, an

anisotropic change in crystal lattice parameters is observed, namely expansion in the basal plane a_0 and contraction along the c -axis. For fcc-cobalt, an increase in the crystal lattice parameter is also observed, which is a consequence of the formation of a solid solution with an element of larger atomic radius — rhenium. This is further confirmed by the calculated changes in interplanar spacings compared to pure cobalt. With decreasing silver content and increasing cobalt and rhenium content in the alloy, the crystallite size calculated by the Scherrer equation decreases, confirming the formation of nanostructured Ag–Co–Re alloys.

The electrocatalytic properties and possible applications of ternary Ag–Co–Re coatings were investigated in two reactions of great importance for modern chemical industry and energy sector: hydrogen evolution and CO₂ reduction.

The electrocatalytic properties of Ag–Co–Re coatings in the hydrogen evolution reaction were studied in 1 M KOH solution. The overpotential at a current density of 10 mA·cm⁻² is 130–150 mV, and the exchange current density in certain compositions exceeds the values obtained for binary Co–Re, despite a significant content of electrocatalytically less active silver, while the coatings do not exhibit stress or hydrogenation.

Linear sweep voltammetry measurements in 3 M K₂CO₃ solution demonstrated the electrocatalytic activity of Ag–Co–Re coatings in the CO₂ reduction reaction. The combination in a single material of nanostructured silver, which is selective toward CO formation, with a Co–Re alloy, which is electroactive in the hydrogen evolution reaction, ensures the production of synthesis gas (CO + H₂). The highest CO₂ reduction current was recorded for the coating containing 54.8 at.% Ag. Varying the Ag/(Co–Re) ratio enables control over the composition of the electrolysis products.

The corrosion resistance of the coatings was evaluated by the polarization method in 1 M KOH solution. Silver is the most corrosion-resistant component of the ternary coating; therefore, with increasing silver content, a shift of the corrosion potential in the positive direction and a decrease in the corrosion current density from $9.3 \cdot 10^{-6}$ to $4.4 \cdot 10^{-6}$ A·cm⁻² are observed.

Thus, by varying the rhenium content during the formation of silver-based coatings, their functional purpose can be deliberately tailored: at low concentrations (in the range of 0.7–1.5 wt.% Re) — these are electrical contact and wear-resistant materials with stable characteristics over a wide temperature range; up to 13.5 wt.% Re — materials combining enhanced microhardness with preserved electrical conductivity, making them promising for electromechanical joints and contact pairs operating under increased mechanical loads, as well as for components subject to abrasive wear; at intermediate concentrations (~30 at.% Re in a cobalt matrix) — these are HER electrocatalysts with hydrogen absorption capability; upon formation of ternary Ag–Co–Re alloys — these are bifunctional electrocatalytic systems for the simultaneous hydrogen evolution and CO₂ reduction with the production of synthesis gas of controlled composition.

Keywords: electrochemistry, electrodeposition, voltammetry, alloy, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction (HER), corrosion resistance, microhardness, functional coatings, contact materials.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Bersirova, O.; Kublanovsky, V.; Kochetova, S.; **Bondar, O.** Electrochemical Formation and Characterization of Functional Ag–Re Coatings. *Materials* **2025**, 18, 1893. [doi:10.3390/ma18091893](https://doi.org/10.3390/ma18091893) (Scopus, WoS, Q2)

(Особистий внесок здобувача: приготування електролітів, отримання зразків сплавів, проведення вольтамперометричних досліджень, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів).

2. Yarpontseva, Yu.; **Ostapets, O.**; Vyshnevskiy, O.; Kublanovsky, V. Effect of Composition and Crystal Structure of CoRe Alloys on Electrocatalytic Properties and Hydrogen Interaction. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* **2026**, 16, 3099. [doi:10.5599/jese.3099](https://doi.org/10.5599/jese.3099) (Scopus, WoS, Q3)

(Особистий внесок здобувача: приготування електролітів, отримання зразків сплавів, проведення вольтамперометричних досліджень, обробка експериментальних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка та оформлення рукопису статті).

3. Yarpontseva, Yu.; **Ostapets, O.**; Rud, A.; Kublanovsky, V. Electrochemical Synthesis, Structure and Properties of Ternary AgCoRe Nanoalloys Films. *Thin Solid Films* **2026**, 843, 140948. [doi:10.1016/j.tsf.2026.140948](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2026.140948) (Scopus, WoS, Q2)

(Особистий внесок здобувача: приготування електролітів, отримання зразків сплавів, проведення вольтамперометричних досліджень, обробка експериментальних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка та оформлення рукопису статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи:

4. **Бондар О. О.**; Кочетова С. А.; Берсірова О. Л. Електрохімічне формування покриттів срібло-реній. *III Всеукраїнська конференція молодих вчених Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології – СММТ–2021* (19-20 жовтня

- 2021 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2021. с. 52.
<https://www.imp.kiev.ua/mmsmt/wp-content/uploads/2021/10/МАТЕРІАЛИ-III-ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ-КОНФЕРЕНЦІЇ.pdf>. (стендова доповідь)
5. **Бондар О. О.**; Кочетова С. А.; Берсірова О. Л. Електроосадження покриттів срібло-реній з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту. *Конференція молодих вчених ІЗНХ -2021* (24-25 листопада 2021 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2021. с. 91-92. <https://doi.org/10.33609/j.ucj.2021.11.1-98> (усна доповідь)
 6. Берсірова О. Л.; Кочетова С. А.; **Бондар О. О.** Synthesis and characterization of electrolytic AgRe coatings. *Міжнародна конференція 2nd International Research and Practice Conference Nanoobjects & Nanostructuring, «N&N–2022»*. (25-28 вересня 2022 року): збірник тез доповідей. – Львів, 2022. с. 57-58. https://drive.google.com/file/d/1TROnAqz8nft88hJ9adnHajWc_JEpGwa9/view (стендова доповідь)
 7. Nikitenko V. M.; Yarpontseva Yu. S.; **Bondar O. O.**; Babenkov E. A.; Kublanovsky V. S. Influence of the electrode material on the energy parameters of the electroreduction of dicyanoargentate complexes. *Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні»* (29-30 травня 2024 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2024. с. 61. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view> (стендова доповідь)
 8. **Бондар О. О.**; Японцева Ю. С.; Кочетова С. А. Про можливість осадження тернарного електролітичного сплаву AgCoRe з пірофосфатно-амонійного електроліту. *X Український електрохімічний з'їзд «Сучасні аспекти електрохімії», НТУУ «КПІ імені І. Сікорського»* (24-26 вересня 2024 року): колективна монографія. – Київ: МПП «ЛИНО», 2024. с. 43-44. [doi: 10.33609/elchimcongr.2024.09.1-210](https://doi.org/10.33609/elchimcongr.2024.09.1-210) (усна доповідь)
 9. **Ostapets O. O.**; Yarpontseva Yu. S. Voltammetric Investigation of the Formation of Binary AgCo, CoRe and Ternary AgCoRe Alloys. *Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні»* (28-29 травня

2025 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2025. с. 76.

https://drive.google.com/file/d/1kS_ZoxnrTez-yF9xru-4_QKgAE78CDP9/view

(стендова доповідь)

10. **Ostapets O. O.**; Yarpontseva Yu. S. Absorption and desorption of hydrogen on electrodeposited CoRe alloys. *IX International Materials Science Conference HighMatTech-2025* (6-10 жовтня 2025 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2025. с. 82. <https://umrs.org.ua/activities/conferences/hmt-2025/boa2025/>

(усна доповідь)

11. **Остапець О. О.**, Японцева Ю. С. Електрохімічний синтез покриттів сплавами AgCoRe та їх електрокаталітичні властивості. *Конференція молодих вчених ІЗНХ -2025* (18-20 листопада 2025 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2025. с. 48. <https://doi.org/10.33609/j.ucj.2021.11.1-98> (усна доповідь)

12. Bersirova O.; Kublanovsky V.; Kochetova S.; **Bondar O.** Electrochemical Synthesis and Characterization of Ag–Re Coatings. *Preprints.org* (22 січня 2025 року) <https://doi.org/10.20944/preprints202501.1636.v1>

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ЗМІСТ	24
ВСТУП	27
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТА СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СРІБЛА	36
1.1. Сплави срібла з тугоплавкими металами: властивості, застосування та електрохімічне формування покриттів	36
1.2. Кінетика та механізм електроосадження срібла з БФК електроліту	38
1.3. Електроосадження сплавів Ag–Re та області застосування	39
1.3.1. Електрохімічне відновлення перренат-іонів та механізм співосадження рению зі сріблом	43
1.4. Сучасні методи синтезу сплавів металів, що є незмішуваними за рівноважних умов	45
1.4.1. Стратегії підвищення вмісту тугоплавких компонентів у сплавах на основі срібла: роль металу-медіатора	48
1.4.2. Електроосадження сплавів рению з металами групи заліза, фізико-хімічні властивості покриттів	52
1.5. Передумови створення трикомпонентної системи Ag–Co–Re: фазові діаграми компонентів та обґрунтування вибору складу	60
1.6. Висновки за результатами літературного огляду, постановка мети та основних завдань дисертаційної роботи	61
РОЗДІЛ 2. РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	64
2.1. Склад електролітів, умови та методики проведення досліджень	65
2.1.1. БФК електроліт для осадження сплавів Ag–Re	66
2.1.2. Пірофосфатно–аміачний електроліт для осадження сплавів Co–Re	68
2.1.3. Пірофосфатно–аміачний та цитратний електроліти для осадження сплавів Ag–Co–Re	69
2.2. Вольтамперометричні дослідження	70

	25
2.3. Характеристика структури покриттів	73
2.3.1. Морфологія поверхні та хімічний склад.....	73
2.3.2. Кристалічна структура.....	74
2.4. Дослідження властивостей функціональних покриттів.....	75
2.4.1. Оцінка механічних та експлуатаційних властивостей	75
2.4.2. Електрокаталітичні властивості покриттів у РВВ та взаємодії з Н ₂	76
2.4.3. Електрокаталітичні властивості покриттів у реакції відновлення СО ₂ .	77
2.4.4. Корозійна стійкість	77
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ Ag–Re.....	79
3.1. Вольтамперометричні дослідження	79
3.1.1. Дослідження стаціонарного потенціалу	80
3.1.2. Дослідження потенціодинамічних поляризаційних кривих.....	81
3.1.3. Вплив поверхнево-активних речовин на електродний процес	84
3.2. Електроосадження покриттів Ag–Re: вплив параметрів електролізу на склад і морфологію	87
3.2.1. Залежність від густини струму та гідродинамічного режиму.....	87
3.2.2. Вплив температури електроліту	90
3.2.3. Залежність від співвідношення компонентів електроліту.....	91
3.2.4. Вплив поверхнево-активних добавок	92
3.3. Рентгенофазовий аналіз.....	96
3.4. Характеристика мікротвердості, адгезії та пористості покриттів.....	100
3.5. Висновки до розділу 3	103
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ БІНАРНИХ СПЛАВІВ Co–Re. ВПЛИВ ЇХ СКЛАДУ ТА КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВЗАЄМОДІЮ З ВОДНЕМ	105
4.1. Електроосадження покриттів.....	105
4.2. Рентгенофазовий аналіз.....	111
4.3. Електрокаталітичні властивості сплавів Co–Re та їх взаємодія з Н ₂	115
4.3.1. Електрокаталітичні властивості у реакції виділення водню	115

4.3.2. Визначення наводнення покриттів методом вольтамперометрії	116
4.4. Висновки до розділу 4	124
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРНАРНИХ СПЛАВІВ Ag–Co–Re	126
5.1. Електроосадження з пірофосфатно-аміачного електроліту	126
5.2. Електроосадження з цитратного електроліту	130
5.3. Рентгенофазовий аналіз	133
5.4. Електрокаталітичні властивості сплавів	136
5.4.1 Реакція виділення водню	136
5.4.2. Реакція відновлення вуглекислого газу	138
5.5. Корозійні властивості сплавів	139
5.6. Висновки до розділу 5	140
ВИСНОВКИ	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	145

ВСТУП

Актуальність теми

Необхідність створення нових функціональних матеріалів із керованою структурою та комплексом властивостей, що відповідають сучасним вимогам силової електроніки, водневої енергетики та екологічно орієнтованих технологій, визначає наукову й практичну значущість проведених досліджень. Розвиток високонавантажених електричних контактів, систем перетворення та зберігання енергії, а також електрохімічних процесів відновлення водню і діоксиду вуглецю потребує матеріалів, що поєднують високу електропровідність, механічну міцність, термічну стабільність, корозійну стійкість та каталітичну активність.

Срібло є одним із найефективніших провідникових матеріалів, проте його обмежена твердість і схильність до структурних змін при підвищених температурах знижують довговічність контактів. Застосування сплавів срібла з тугоплавкими металами, зокрема ренієм, відкриває можливість суттєвого підвищення мікротвердості, зносостійкості та стабільності структури без істотної втрати електропровідності. Реній, завдяки високій температурі плавлення, хімічній інертності та здатності формувати тверді розчини з перехідними металами, розглядається як перспективний модифікатор структури срібних покриттів і як активний компонент електрокаталізаторів.

Водночас для отримання сплаву Ag–Re існують принципові термодинамічні обмеження, що практично унеможливує отримання однорідних сплавів традиційними металургійними методами. Електрохімічний синтез забезпечує унікальну можливість формування таких сплавів за рахунок керування складом електроліту та режимами електролізу. Це відкриває можливість для створення нових матеріалів на основі сплавів срібла з ренієм із заданими структурними й функціональними характеристиками.

Модифікація сплавів Ag–Re кобальтом є перспективним підходом до створення поліфункціональних електрокаталізаторів. Це обумовлено тим, що системи Co–Re активні в реакції виділення водню, і розглядаються як альтернатива платиновим каталізаторам, а срібло проявляє високу селективність у реакції електрохімічного відновлення CO₂.

Отже, розробка науково обґрунтованих підходів до електрохімічного синтезу наноструктурованих сплавів у системах Ag–Re, Co–Re та Ag–Co–Re, встановлення закономірностей впливу складу електроліту й умов осадження на формування структури та властивостей покриттів, а також визначення їхнього функціонального потенціалу є актуальним і перспективним напрямом сучасного матеріалознавства та електрохімії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано в інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України в межах держбюджетних тем:

- 1) №319Е «Електрохімічний синтез та властивості наноструктурованих тонких плівок бінарних і тернарних сплавів тугоплавких металів» 2020-2022 № держреєстрації 0117U002437;
- 2) №328Е «Фінішна обробка матеріалів з метою надання їм унікальних функціональних властивостей» 2023-2026 № держреєстрації 0123U100650;
- 3) №28/20-Н «Дослідження електрохімічного структурування, як методу формування інноваційно перспективних наноматеріалів нового покоління на основі суперсплавів» № держреєстрації 0120U102247;
- 4) №7-20 «Електрохімічний синтез наноструктурованих суперсплавів з цінними електрохімічними, електрокаталітичними, корозійними властивостями» № держреєстрації 0119U101639.

Дана робота виконана відповідно до науково-дослідних планів робіт Інституту, і є логічним продовженням досліджень відділу «Електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу» з керованого електроформування функціональних покриттів металами і сплавами заданої структури з

комплексних електролітів, що базується на встановленні взаємозв'язку між електрохімічною кінетикою електродних процесів та електроосадженням.

Мета і завдання дослідження

Встановлення електрохімічних залежностей формування покриттів бінарних та тернарних сплавів Ag–Re, Co–Re та Ag–Co–Re з комплексних електролітів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати такі основні завдання:

- Дослідити електрохімічну кінетику відновлення компонентів сплавів з індивідуальних та змішаних полілігандних електролітів та встановити умови їх співосадження.
- Визначити вплив складу електроліту та параметрів електролізу на хімічний склад і вихід за струмом бінарних покриттів Ag–Re та Co–Re, а також розробити електроліти для осадження тернарних покриттів Ag–Co–Re з контрольованим вмістом компонентів.
- Охарактеризувати кристалічну структуру, фазовий склад та морфологію поверхні отриманих покриттів.
- Визначити функціональні властивості покриттів — мікротвердість, адгезію, корозійну стійкість у лужних середовищах та електрокаталітичну активність у реакціях виділення водню та відновлення CO₂.
- Встановити залежності між умовами осадження, складом, структурою та властивостями покриттів.

Об'єкт дослідження

Процеси електрохімічного відновлення ренію (VII), срібла (I), кобальту (II) в сплав та формування наноструктурованих покриттів у бінарних (Ag–Re, Co–Re) та тернарній (Ag–Co–Re) системах із комплексних (діціаноаргентатно-перренатних, пірофосфатно-аміачних та цитратних) електролітів.

Предмет дослідження

Закономірності впливу складу електролітів (співвідношення компонентів, природа комплексоутворювача, наявність функціональних добавок) та умов електролізу (густина струму, температура, перемішування) на хімічний склад, структуру, морфологію та функціональні властивості отриманих сплавів.

Методи дослідження

Кінетику та механізм електродних процесів досліджували методами стаціонарної ($1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) та потенціодинамічної ($1\text{--}100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) вольтамперометрії у термостатованій триелектродній комірці з використанням робочих електродів із платини, електрохімічного срібла або міді та хлоридсрібного електрода порівняння. Вимірювання проводили за допомогою потенціостатів *EF453 «Electroflex»* та *MTech PGP-550S*. На основі отриманих даних із застосуванням закону Фарадея та аналізу вагового приросту проводили розділення парціальних кривих осадження металів, розраховували вихід за струмом та товщину покриттів, а також визначали кінетичні параметри електродних процесів: коефіцієнти перенесення заряду, густину струму обміну та енергію активації стадії перенесення заряду. Природу лімітуючих стадій встановлювали за діагностичними критеріями вольтамперометрії (залежності густини струму піку від швидкості розгортки потенціалу, зсув потенціалу піку з $\lg(v)$).

Морфологію поверхні та хімічний склад покриттів аналізували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

Кристалографічні характеристики, фазовий склад і параметри деформації ґратки вивчали методом рентгенівської дифракції (РФА) у геометрії Бреґга–Брентано з використанням $\text{Cu-K}\alpha$ та $\text{Mo-K}\alpha$ випромінювання. Середній розмір кристалітів розраховували за формулою

Шеррера; обробку дифрактограм та розділення піків здійснювали з використанням спеціалізованого програмного забезпечення.

Фізико-механічні випробування включали визначення мікротвердості за Віккерсом при навантаженні 10 г, оцінку адгезії методом решітчастих надрізів відповідно до стандарту *ISO 2409* та визначення пористості індикаторним методом.

Корозійну стійкість оцінювали за результатами поляризаційних вимірювань у розчині 1 М КОН із визначенням корозійного потенціалу, густини корозійного струму та корозійної стійкості за рівнянням Штерна–Гірі. Електрокаталітичну активність у реакції виділення водню досліджували вольтамперометричним методом у розчині 1 М КОН, а у реакції відновлення CO_2 — методом лінійної вольтамперометрії у розчині 3 М K_2CO_3 . Процеси абсорбції та десорбції водню досліджували методами хроновольтамперометрії та хронопотенціометрії з розрахунком кількості абсорбованого водню за площею анодного піку окиснення.

Наукова новизна одержаних результатів

Основні наукові результати, вперше встановлені в дисертаційній роботі:

- Запропоновано та реалізовано підхід до електрохімічного синтезу функціональних покриттів Ag–Re з розробленого диціанорагентатно-перренатного електроліту на основі буферного боратно-фосфатно-карбонатного електроліту функціонального сріблення (рН 7,0), до якого введено перренат-іони як джерело ренію. Підбором співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ від 10:1 до 1:10 вдалося варіювати вміст ренію в покриттях від 0,15 до 13,5 мас.%, що раніше не досягалося в жодному з описаних у літературі електролітів. Кінетичний аналіз показав, що співосадження перебігає за умов змішаного контролю з енергією активації $65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- Виявлено протилежну дію етаноламінових добавок на електродний процес: триетаноламін гальмує розряд, імовірно, через адсорбцію на катоді,

тоді як моноетаноламін активує процес і водночас запобігає пасивації срібного анода, що пояснюється утворенням полілігандного комплексу з іонами Ag(I) .

- Визначено «діапазон функціонального електроосадження» для формування електроконтактних матеріалів, які зберігають стабільні механічні та електричні характеристики у широкому температурному інтервалі, а саме: ($[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]=10:1$; $j = 2,5\text{--}6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 19\text{--}33 \text{ }^\circ\text{C}$), у межах яких формуються покриття зі стабільним вмістом ренію $0,7\text{--}1,5 \text{ мас.}\% \text{ Re}$.
- Виявлено лінійну залежність мікротвердості від розміру кристалітів у координатах Голла-Петча, що підтверджує зміцнення за рахунок подрібнення зерна.
- Проведено електрохімічний синтез двокомпонентних сплавів Co-Re з полілігандного пірофосфатно-аміачного електроліту. Отримано нанокристалічні покриття з вмістом ренію $17,7\text{--}43,8 \text{ ат.}\%$ та виходом за струмом $46\text{--}76 \%$. Встановлено, що співосадження металів перебігає за умов змішаної кінетики із попередньою хімічною стадією дисоціації комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, а хімічний склад покриттів визначається густиною струму та концентрацією перренат-іонів у розчині. Показано, що незалежно від складу сплаву формуються тверді розчини ренію в ГЦУ- та ГЦК-кобальті з нанокристалічною структурою (розмір кристалітів $6\text{--}8 \text{ нм}$).
- Для електролітичних сплавів Co-Re встановлено взаємозв'язок між електрокаталітичною активністю в реакції виділення водню та здатністю до поглинання водню. Максимальну густину струму обміну водню ($1,0\cdot 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) та найбільшу кількість поглиненого водню ($6,1 \text{ ат.}\%$) зафіксовано для сплаву з вмістом $30,4 \text{ ат.}\% \text{ Re}$, що пов'язано з утворенням інтерметаліду ReCo_2 та розширенням кристалічної ґратки сплаву.
- Запропоновано метод та реалізовано електрохімічний синтез тернарних наноструктурованих покриттів Ag-Co-Re , з пірофосфатно-аміачного та цитратного електролітів із широким діапазоном вмісту компонентів: $15,7\text{--}94,6 \text{ ат.}\% \text{ Ag}$, $3,2\text{--}35,8 \text{ ат.}\% \text{ Co}$, $0,2\text{--}48,5 \text{ ат.}\% \text{ Re}$, де кобальт виконує роль металу-медіатора, який здатен одночасно утворювати бінарні електролітичні

сплави із сріблом та ренієм. Формування двохфазного сплаву, що містить нанокристалічні ГЦК-Ag та твердий розчин Co-Re з розміром зерен 1–7 нм підтверджено методом рентгенівської дифракції.

- Показано, що наноструктурований сплав Ag-Co-Re проявляє електрокаталітичну активність у реакції виділення водню ($j_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) перевищують активність не лише чистого срібла, а й бінарного сплаву Co-Re аналогічного складу, без формування напруженого наводненого сплаву. Також, встановлено електролітичну активність тернарних покриттів у реакції електровідновлення CO_2 у розчині 3 М K_2CO_3 , причому струм відновлення CO_2 визначається співвідношенням компонентів сплаву, що відкриває можливість цілеспрямованого керування складом синтез-газу через варіювання співвідношення Ag/(Co-Re).

Узагальнення отриманих даних дозволило вперше отримувати подвійні та потрійні електролітичні сплави срібла з ренієм з різними функціональними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані результати можуть бути покладені в основу технологічного регламенту отримання функціональних покриттів для електроконтактної техніки, водневої енергетики та електрокаталізу.

Покриття Ag-Re з вмістом 0,7 – 1,5 мас.% Re — як зміцнені, безпористі покриття, що характеризуються високою адгезією та корозійною стійкістю, зі стабільними механічними й електричними характеристиками в широкому інтервалі температур, із підвищеною мікротвердістю у 1,5 раза порівняно зі срібними (~13,5 ат.% Re), придатні для заміни традиційних срібних та золотих покриттів у електроконтактних вузлах, які працюють в умовах циклічних термічних навантажень.

Покриття Ag-Co-Re з вмістом до 30 ат.% Re — як біфункціональні електрокаталізатори реакції виділення водню та відновлення CO_2 з

можливістю керування складом синтез-газу для потенційного застосування у технологіях утилізації парникових газів та водневій енергетиці.

Особистий внесок здобувача

Постановка задач, аналіз, обговорення отриманих результатів та їх інтерпретація виконані автором спільно з науковими керівниками д.т.н. Берсіровою О. Л. та к.х.н. Японцевою Ю. С.

Основні експериментальні дані, наведені в дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Приготування електролітів, проведення вольтамперометричних досліджень кінетики електродних процесів, електроосадження покриттів Ag–Re, Co–Re та Ag–Co–Re в гальваностатичному режимі, дослідження корозійної стійкості та електрокаталітичних властивостей покриттів у реакціях виділення водню та відновлення CO₂; Статистичне опрацювання отриманих результатів, розрахунок кінетичних параметрів електродних процесів та графічне представлення даних виконано автором особисто.

Дослідження морфології поверхні та хімічного складу покриттів методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії проведені за сприяння к.ф.-м.н., пров.н.с. Вишневського О. А. (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України). Зйомка та розшифровка рентгенівських дифрактограм виконана спільно з д.ф.-м.н., проф. Рудь О. Д. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України).

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні результати роботи доповідались на наступних конференціях: III Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» – СММТ–2021 (Київ, 19-20 жовтня, 2021); Конференція молодих вчених ІЗНХ -2021 (Київ, 24-25 листопада, 2021); Міжнародна конференція «2nd International Research and Practice Conference Nanoobjects & Nanostructuring», «N&N–2022» (Львів,

25-28 вересня, 2022); Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 29-30 травня, 2024); X Український електрохімічний з'їзд «Сучасні аспекти електрохімії», НТУУ «КПІ імені І. Сікорського» (Київ, 24-26 вересня, 2024); Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 28-29 травня, 2025); IX International Materials Science Conference *HighMatTech-2025* (Київ, 6-10 жовтня, 2025); Конференція молодих вчених *ІЗНХ-2025* (Київ, 18-20 листопада, 2025).

Публікації

За результатами роботи опубліковано 3 статті у наукових журналах, 8 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура роботи

Дисертація містить анотацію двома мовами (українська, англійська), вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел (169 найменувань). Робота викладена на 165 сторінках, містить 41 рисунок та 5 таблиць.

Подяка

Висловлюю щире подяку науковим керівникам — доктору технічних наук Берсіровій Оксані Леонідівні та кандидату хімічних наук Японцевій Юлії Сергіївні — за постановку наукових задач, цінні поради, всебічну підтримку та увагу на всіх етапах виконання дисертаційної роботи. Вдячна доктору хімічних наук, професору Кублановському Валерію Семеновичу за наукові консультації та плідне обговорення результатів досліджень, а також кандидату хімічних наук Кочетовій Світлані Анатоліївні за участь у спільних дослідженнях та допомогу в проведенні експериментів. Дякую всім співавторам наукових публікацій за плідну співпрацю.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТА СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СРІБЛА

1.1. Сплави срібла з тугоплавкими металами: властивості, застосування та електрохімічне формування покриттів

Срібло є найбільш уживаним серед дорогоцінних металів у гальванотехніці завдяки найвищій серед усіх металів електропровідності (питомий електричний опір $0,304 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), високій теплопровідності, хімічній стійкості та здатності до полірування [1]. Електролітичні покриття срібла широко застосовуються у радіоелектронній промисловості для створення високопровідних електричних контактів, у мікроелектроніці для виготовлення елементної бази інтегральних схем, а також як антифрикційні та відбиваючі покриття. Основними вимогами до функціональних срібних покриттів є стабільність електричних властивостей (перехідного опору, паяльності) при тривалій експлуатації та багаторазовому тиражуванні деталей в умовах гальванічного виробництва.

Водночас чисте срібло має ряд суттєвих недоліків: воно темніє в атмосфері, що містить навіть незначні кількості сірководню, внаслідок утворення сульфиду срібла; характеризується відносно низькою мікротвердістю ($60\text{--}90$ кг·мм⁻²) та схильністю до «старіння», тобто зниження твердості з часом унаслідок руйнування впроваджених у кристалічну ґратку домішок. Ці обмеження зумовлюють необхідність легування срібла тугоплавкими металами для підвищення механічних характеристик, зносостійкості та стійкості до дугової ерозії при збереженні високої електропровідності.

Кероване електрохімічне формування функціональних покриттів металами та сплавами, зокрема срібла та його сплавів із заданою структурою та властивостями можливе на основі розуміння електрохімічної кінетики електродних процесів [1-4]. Останніми роками досліджено як процес

електроосадження срібла [5-9], так й співосадження його сплавів з тугоплавкими металами з комплексних електролітів [10-12]. Встановлено основні закономірності формування покриттів двокомпонентних та трикомпонентних сплавів, що містять у тому числі й тугоплавкий реній, для різних функціональних застосувань.

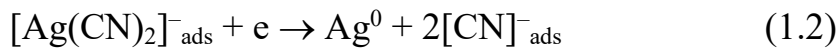
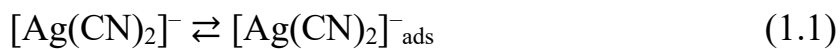
Серед тонкошарових матеріалів особливе місце посідають композити та електролітичні сплави на основі срібла [13-16]. Електроосаджені сплави срібла з тугоплавкими металами, зокрема з ренієм [17-20] становлять як практичний (для виготовлення високопотужних електричних контактів), так й науковий інтерес, оскільки співосадження цих металів дає змогу отримати сплави, які важко або неможливо отримати іншими методами.

У літературі наведено кілька прикладів срібловмісних сплавів із тугоплавкими металами. Зокрема, методами хімічного відновлення було введено до ~5 мас.% вольфраму (1–3 ат.%) [21-25]. Електрохімічне осадження сплавів Ag–W із високим вмістом срібла також було реалізовано із застосуванням комплексоутворювачів, типових для осадження вольфрамвмісних сплавів (наприклад, цитрату), що забезпечило легування до 8,7 мас.% W [26-28]. Також повідомлялося про спроби співосадження благородних металів із ренієм. Автори [29] продемонстрували можливість співосадження сплавів Au–Re з цитратних електролітів. Було отримано покриття з максимальним вмістом ренію 40 мас.%, однак вихід за струмом процесу не перевищував 5–10 %.

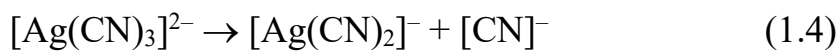
Серед відомих електролітів сріблення — нітратних, ціанідних, залізистосинеродистих, роданістих та пірофосфатних найбільш перспективними для осадження функціональних покриттів є електроліти на основі діціаноаргентатного комплексу $K[Ag(CN)_2]$, що не містять надлишку вільного ціаніду [1]. Боратно-фосфатно-карбонатний електроліт функціонального сріблення є базовим для подальшого введення перренат-іонів з метою осадження сплавів Ag–Re.

1.2. Кінетика та механізм електроосадження срібла з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту

Сукупність експериментальних даних про склад та концентрації комплексних іонів в об'ємі електроліту та на поверхні катоду, природу граничних струмів, значення кінетичних параметрів і порядків реакцій зроблено висновок про те, що електрохімічно активною формою речовини, яка бере участь в реакції переходу є комплексний іон складу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. При досягненні першого граничного струму, концентрація іонів CN^- у прикатодному шарі стає значною, тому підвищується концентрація комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, який є електрохімічно неактивним. Крім того, аніони $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ та CN^- можуть адсорбуватися на срібному електроді. У зв'язку з цим стає зрозумілою кінетична природа другого граничного струму. На підставі викладеного вище, механізм процесу відновлення срібла з БФК електроліту можна представити як [1]:



При надлишку $[\text{CN}]^-$ та/або високих струмах утворюються електрохімічно неактивні комплекси $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ в прикатодних шарах. В такому випадку розряд йде за схемою:



Тобто розряду передуює хімічна стадія з утворенням електрохімічно активного комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Стабільність електролітів сріблення, які не містять вільного ціаніду забезпечується введенням буферних систем великої ємності, зокрема боратно-фосфатно-карбонатної (БФК). Електрохімічно активною частинкою у таких розчинах є іон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, рівноважна концентрація вільних іонів Ag^+ за рН 7,0 не перевищує $9,3 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1}$. Катодне відновлення срібла з БФК електролітів характеризується змішаною кінетикою: за перенапруги до 150 мВ

процес контролюється стадією перенесення заряду (коефіцієнт перенесення $\alpha = 0,5$, енергія активації $We = 31,3$ кДж·моль⁻¹), за 200–350 мВ — дифузією іонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (енергія активації дифузії дорівнює 28,0 кДж·моль⁻¹), а за вищих перенапруг — дифузією іонів Ag^+ через оксидну плівку Ag_2O (22,4 кДж·моль⁻¹). Вихід за струмом срібла за малих густин струму досягає 95%, зменшуючись до 70% за 1,4 А·дм⁻². Мікротвердість покриттів, отриманих з БФК електроліту, становить 60–90 кг·мм⁻² в залежності від густини струму та матеріалу підкладки, а корозійна стійкість зберігається впродовж щонайменше року витримки в атмосферних умовах. Суттєвою проблемою діціаноаргентатних електролітів без надлишку вільного ціаніду є пасивація срібних анодів внаслідок утворення на їхній поверхні тонкої напівпровідникової плівки Ag_2O специфічної структури, яку усувають шляхом введення етилендіаміну (0,2–1,0 моль·л⁻¹) або нітрат-іонів як активаторів анодного розчинення.

Кінетика катодного відновлення срібла з діціаноаргентатних електролітів досліджена достатньо детально, тоді як механізм співосадження срібла з ренієм, зокрема взаємний вплив процесів відновлення комплексів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ та ReO_4^- на катодній поверхні, залишається нез'ясованим.

1.3. Електроосадження сплавів Ag-Re та області застосування

Інтерес до електролітичних сплавів срібла з ренієм зумовлений поєднанням унікальних електричних та електрокаталітичних властивостей срібла з високими механічними характеристиками ренію [30, 31]. Висока температура плавлення та виняткова стійкість до рекристалізації роблять реній придатним для роботи в умовах високих температур, наприклад, у складі жароміцних суперсплавів для газових турбін, що є основною сферою його застосування [32, 33].

Фазова діаграма срібло–реній (Рис. 1.1) за стандартного атмосферного тиску є відносно простою: реній проявляє надзвичайно низьку розчинність як у твердому, так й у рідкому сріблі [34].

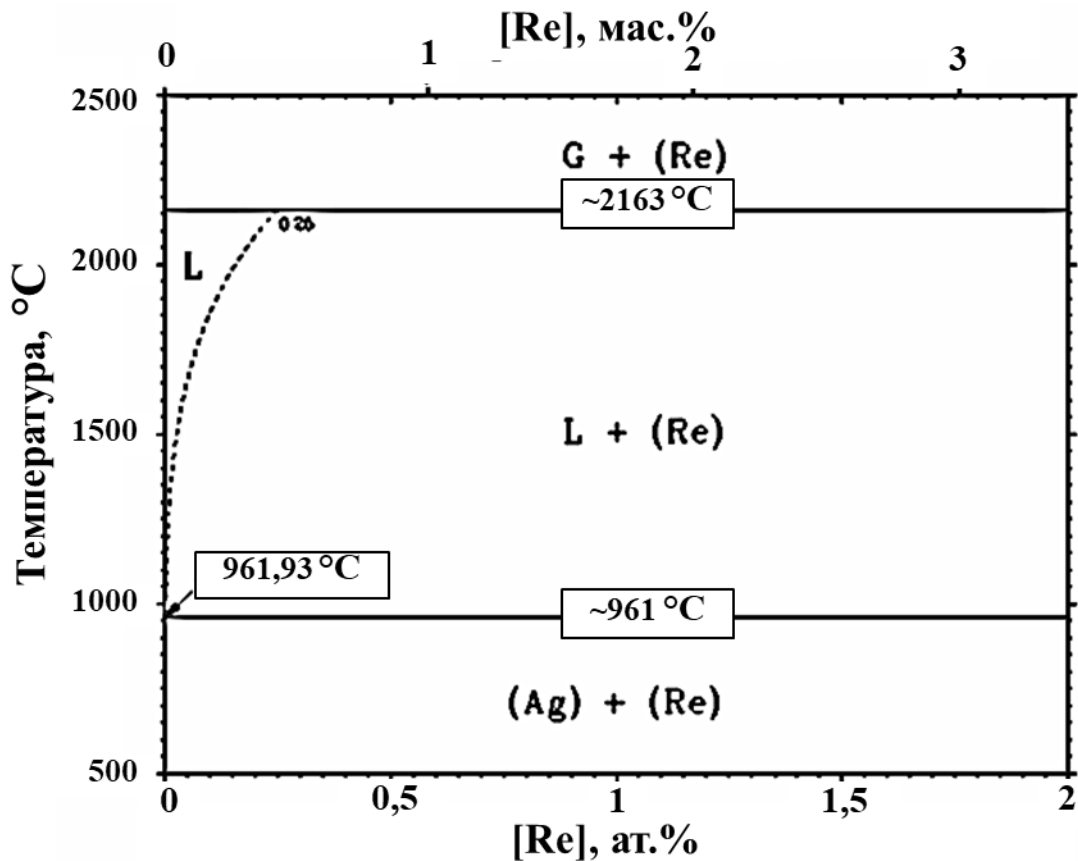


Рис. 1.1. Фазова діаграма системи Ag–Re.

Така низька розчинність свідчить про обмежену взаємодію срібла й ренію у твердому стані, без утворення проміжних фаз або твердих розчинів, окрім чистих компонентів. Водночас електрохімічний синтез дає змогу формувати нерівноважні склади сплавів — перенасичені тверді розчини та сплави елементів, які за рівноважних умов є незмішуваними.

За даними [31], було вперше запропоновано використання ренію для електричних контактів завдяки його високій зносостійкості у кільцях ковзання та комутаторах електродвигунів. Реній розглядають як альтернативу традиційним твердим контактним металам, таким як платина та родій. Попри значний промисловий потенціал, реній не набув широкого поширення в електроконтактному машинобудуванні. Обмеження його застосування зумовлені двома чинниками: високою вартістю ренію та схильністю до утворення оксиду Re_2O_7 , температура плавлення якого становить 569 К, а кипіння — 635 К [35]. Це може призводити до втрати маси контактних

матеріалів унаслідок ерозії від електричної дуги, хоча водночас забезпечує високу стійкість до залипання контактів [36].

Зазначається, що реній має поодинокі, проте переважно успішні застосування в окремих галузях, наприклад у зовнішніх двигунах морських суден, завдяки стійкості до морської води [35, 37]. У сучасних дослідженнях розглядають включення ренію до складу контактних матеріалів з метою створення нових поколінь нанокристалічних матеріалів, таких як Ag–Re, за допомогою високоефективного механічного легування та подальшої пластичної консолідації [36, 38-40]. Відомості про технологію виготовлення та результати початкових досліджень фізичних, механічних та електричних властивостей таких матеріалів наведено у [35]. Композити $\text{Ag}_{90}\text{Re}_{10}$, $\text{Ag}_{95}\text{Re}_5$ та $\text{Ag}_{99}\text{Re}_1$ (мас.%) отримували двома методами: класичною порошковою металургією (змішування порошків, пресування, спікання, екструзія, волочіння, штампування) та з додатковим застосуванням механічного легування у кульовому млині в атмосфері аргону. Як референтні матеріали використовували промислові контактні композити AgNi_{10} та $\text{Ag}(\text{SnO}_2)_{10}$. Випробування стійкості до дугової ерозії проводили за двома режимами: постійний струм 10 А, 550 В, 50000 циклів комутації та змінний струм 60 А, 230 В, 15000 циклів. Встановлено, що композит AgRe_1 , отриманий із застосуванням механічного легування, за умов навантаження постійним струмом виявляє кращу стійкість до дугової ерозії (втрата маси 1,20 мг), ніж промислові матеріали AgNi_{10} (1,40 мг) та $\text{Ag}(\text{SnO}_2)_{10}$ (1,47 мг). Механічне легування підвищує стійкість до дугової ерозії вдвічі порівняно з класичною порошковою металургією, що автори пов'язують з подрібненням зерна, формуванням нанокристалічної структури срібла та рівномірним розподілом ренію в матриці. Водночас збільшення вмісту ренію до 10 мас.% знижує стійкість до дугової ерозії, що зумовлено інтенсивним утворенням летючого оксиду Re_2O_7 ($T_{\text{пл.}} = 297\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 362\text{ }^\circ\text{C}$), розплав якого збільшує площу контакту, але за високих струмів його випаровування призводить до значної деградації контактної поверхні. Таким чином, оптимальним є низький вміст

ренію (1 мас.%), за якого позитивний ефект механічного легування на структуру покриття поєднується із помірним утворенням Re_2O_7 , що знижує контактний опір та підвищує стійкість до залипання контактів.

Для потреб силової електроніки та енергетики, зокрема при створенні електричних контактів, що функціонують у широкому діапазоні температур (від $-196\text{ }^\circ\text{C}$ до $+250\text{ }^\circ\text{C}$), розроблено функціональні сплави на основі срібла, леговані ренієм, хромом, цирконієм та рідкісноземельними елементами (церієм, лантаном, ітрієм) для нанесення зносо- й корозійностійких покриттів методом холодного газодинамічного напилення [41].

Ключовими умовами підвищення технологічності та забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик наноструктурованих сплавів на основі срібла є, по-перше, раціональний добір компонентів сплаву, а по-друге, створення нанокристалічної структури покриття з підвищеними корозійними та термостійкими властивостями. При цьому сплав повинен бути лише слаболегованим: для збереження низького питомого електричного опору срібла ($0,304 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ — найменшого серед усіх металів) вміст легуючих елементів не має перевищувати 12 мас.%.

Автори встановили, що холодостійкість при $-196\text{ }^\circ\text{C}$ забезпечується введенням до сплаву 0,7–1,5 мас.% ренію. Збільшення вмісту ренію понад 1,5 мас.% знижує температурну стабільність (з $+250$ до $+160\text{ }^\circ\text{C}$), тоді як зменшення його кількості нижче 0,7 мас.% погіршує стійкість при низьких температурах (до $-196\text{ }^\circ\text{C}$), що призводить до втрати механічної міцності покриття (відшаровування, розтріскування).

Метод електрохімічного осадження, який дозволяє регулювати склад розчину, густину струму, концентрацію іонів водню та температуру, є гнучким та ефективним способом керування процесом формування покриттів. Проте, незважаючи на перспективність електролітичних сплавів, що містять реній, досліджень електроосадження срібло–ренієвих покриттів проведено небагато [42-45]. Показано, що багатоконпонентні електролітичні покриття характеризуються покращеною паяністю, міцністю та електрокаталітичною

активністю, часто виявляючи синергетичний ефект завдяки поєднанню властивостей окремих компонентів. Розроблені покриття можуть бути використані в електротехнічній промисловості для виготовлення контактних груп різного призначення, зокрема твердозмащувальних зносостійких покриттів для пар тертя, що працюють у вакуумі, за екстремальних температур та тисків, а також покриттів із підвищеною поверхневою провідністю та зменшеним контактним опором.

1.3.1. Електрохімічне відновлення перренат-іонів та механізм співосадження ренію зі сріблом

Покриття срібла відомі своєю відносно низькою вартістю, високою електропровідністю та корозійною стійкістю, застосовуються як для низьковольтних, так й для високовольтних контактів. Високовольтні контактні покриття повинні витримувати електричну ерозію та підвищені температури, що виникають під час розмикання та замикання контактів. Нанесення фінішного шару електролітичного покриття срібло–реній [46, 47] дає змогу підвищити точність, надійність, зносостійкість та корозійну стійкість контактних поверхонь.

У контексті зносостійких покриттів для пар тертя електрохімічний метод нанесення твердих металевих змащувальних плівок є більш доцільним порівняно з традиційними процесами із застосуванням металевих матриць. Його переваги полягають у кращій доступності до складних поверхонь, можливості точного контролю для забезпечення однорідності та рівномірності покриття, а також у підвищеній надійності адгезії за дії різних механічних чинників. Автори [48] досліджували процес осадження сплаву Ag–Re з ціанідного електроліту та отримали електроосажені покриття Ag–3%Re. Отримані покриття, що містять 97% Ag та 3% Re, можуть виконувати функцію твердих змащувальних матеріалів, здатних витримувати високі температури та навантаження. Крім того, висока пористість таких покриттів забезпечує дві функції: утримання значної кількості змазки на основі MoS₂ та після

ущільнення під дією навантаження, подальше ефективне змащення поверхні. Практичні застосування включають шарнірні осі крил літаків, запобігання фретинг-корозії та створення довговічних контактів для поворотних перемикачів. Інші ванни для нанесення антифрикційних покриттів містять $K_4[Fe(CN)_6]$, $NaReO_4$, K_2CO_3 та моноетаноламін; для них визначено дисипативну потужність 53–57 %, вихід за струмом 43–57 % та вміст ренію у покритті 2–3 % [45].

Як зазначено в [19, 20], електроосадження тонкошарових композиційних срібних покриттів шляхом співосадження оксидів тугоплавких металів є вельми перспективним. Електрохімічне відновлення іонів ReO_4^- було досліджено в діапазоні рН від 0 до 7 [49]. Процес відновлення іонів ReO_4^- до металевого ренію проходить через кілька стадій послідовного відновлення проміжних продуктів. Встановлено, що низькі значення рН та концентрації перренату сприяють утворенню проміжного катіону Re^{3+} , який полегшує формування металевого ренію. Таким чином, послідовність відновлення відбувається за схемою:



За вищих значень рН або підвищених концентрацій ReO_4^- на катоді утворюється проміжна сполука ReO_2 , яка сприяє реакції виділення водню та істотно гальмує відновлення низьковалентних проміжних сполук. Відповідний процес відновлення відбувається за схемою:



Рентгеноструктурні дослідження показали, що NH_4ReO_4 відіграє вирішальну роль у процесі відновлення, проте надмірна концентрація NH_4ReO_4 є несприятливою для утворення металевого ренію, оскільки при цьому формуються оксиди ренію ReO_3 та ReO_2 [49].

Було встановлено [46, 47], що реній, співосаджений зі сріблом, у плівці перебуває у формі ReO_x . Осадження проводили з діціаноаргентатного розчину складу, $г \cdot л^{-1}$: $KA_g(CN)_2$ — 20; NH_4ReO_4 — 1–5; NH_4NO_3 — 15; триетаноламін — 5. Автори [46, 47] досягли максимального вмісту ренію в покриттях

0,7 мас.% при використанні нестационарного реверсивного струму, перемішування та ультразвуку. Отримані покриття характеризувалися високою мікротвердістю, зносостійкістю та корозійною стійкістю.

Для підвищення вмісту ренію в покриттях було запропоновано саморегулювальний електроліт [44] такого складу ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): $\text{KAg}(\text{CN})_2$ — 20–30; NaReO_4 — 1–3; NH_4NO_3 — 15–20; триетаноламін — 2–3; $\text{pH} = 9,5\text{--}10,0$, кімнатна температура. Густина катодного струму становила $0,5\text{--}10 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ без перемішування та $10\text{--}40 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ з перемішуванням. Дисипативна потужність електроліту становила 60–63 %, а вихід за струмом — 65–97 %. Максимальний вміст ренію (до 20%) у покритті було досягнуто при перемішуванні розчину та високій густині струму $40 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. За таких умов вихід за струмом сягав 85%, що забезпечувало формування покриття товщиною до 55 мкм. Таким чином, розроблення нових складів електролітів для електрохімічного співосадження срібло–ренієвих сплавів на основі комплексних діціаноаргентатних розчинів є перспективним та затребуваним напрямом досліджень.

1.4. Сучасні методи синтезу сплавів металів, що є незмішуваними за рівноважних умов

Останніми роками спостерігається зростання інтересу до синтезу сплавів, утворених металами, які є незмішуваними за рівноважних умов, тобто металами з позитивною ентальпією змішування. Такі сплави відкривають нові можливості в матеріалознавстві та електрокаталізі.

Переважає більшість металевих сплавів формується у системах із від'ємною ентальпією змішування ($\Delta H_{\text{mix}} < 0$), де складові елементи мають термодинамічну тенденцію до спонтанного змішування на атомному рівні завдяки зниженню вільної енергії Гіббса [50]. Водночас існує значна кількість бінарних систем із додатною ΔH_{mix} , у яких складові елементи демонструють незначну або нульову взаємну розчинність у рівноважних умовах. Такі системи поділяють на дві категорії [50]: з великою додатною ΔH_{mix} , де

компоненти незмішувані навіть у рідкому стані (Ag–Fe, Ag–Ni, Ag–Pt, Cu–W), та з помірною додатною ΔH_{mix} , де за високих температур ентропійний внесок забезпечує змішуваність у розплаві, але за кімнатної температури настає фазове розшарування із малою взаємною розчинністю (Fe–Cu, Ag–Cu).

Розроблення методів їх синтезу є важливим науково-технологічним завданням [50, 51]. Останніми десятиліттями формування наносплавів із незмішуваних елементів перетворилося на окремий напрямок матеріалознавства [52]. Біметалічні наночастинки та наноструктуровані покриття з незмішуваних компонентів демонструють широкий спектр морфологій — від гомогенно змішаних наносплавів до структур типу ядро-оболонка та гетероструктур, що відкриває можливості для цілеспрямованого регулювання каталітичних, магнітних та механічних властивостей [52]. Для створення таких сплавів та збереження їх за кімнатної температури необхідне застосування нерівноважних методів синтезу: швидкого гартування з рідкого або парового стану [51], імпульсної лазерної абляції [54], «вибухаючого дроту» [55], механічного легування за інтенсивної пластичної деформації [56], електричний розряд на межі поділу двох незмішуваних рідин [57] та електрохімічного осадження.

Серед нерівноважних методів синтезу електрохімічне осадження посідає особливе місце, оскільки відбувається за кімнатних температур далеко від термодинамічної рівноваги і за своєю природою формує нанокристалічні покриття з розміром кристалітів від одиниць до десятків нанометрів. В роботі [58] автори продемонстрували можливість отримання перенасичених твердих розчинів у незмішуваній системі Co–Cu методом імпульсного електроосадження з розміром зерен менше 20 нм. На відміну від методів швидкого гартування з парової фази, електроосадження дає змогу формувати покриття значної товщини (одиниці–десятки мікрометрів) безпосередньо на виробі за контрольованих умов, що робить його практично придатним для створення функціональних матеріалів.

Досліджувані у даній роботі системи Ag–Re та Ag–Co–Re належать саме до систем із додатною ентальпією змішування, де за рівноважних умов сплавоутворення практично неможливе. Незмішуваність компонентів у таких системах має кілька фізичних причин, які можна проаналізувати з позицій правил Юм-Розері. У системі Ag–Re різниця атомних радіусів є помірною (~5%, $r_{\text{Re}} = 0,137$ нм), проте незмішуваність зумовлена різницею кристалічних структур (ГЦК для Ag, ГЦУ для Re), колосальною різницею температур плавлення (1235 К для Ag проти 3459 К для Re) та позитивною ентальпією змішування. Як зазначає Ма [50], саме додатна ентальпія змішування є визначальним критерієм незмішуваності: вона зумовлює відсутність термодинамічного стимулу до змішування навіть за умов повного або часткового виконання інших правил Юм-Розері.

Ключову роль у подоланні незмішуваності відіграє розмірний фактор. Автори [59] теоретично та експериментально показали, що зменшення розміру частинок нижче 10 нм дає змогу подолати незмішуваність у системі W–Cu завдяки зростанню частки поверхневих атомів та надлишковій поверхневій енергії, яка компенсує додатну ентальпію змішування. Аналогічний ефект продемонстровано Сінгхом та ін. [53] для системи Fe–Cu ($\Delta H_{\text{mix}} = +13$ кДж·моль⁻¹): у наноскловидному стані (*nanoglass*) залізо та мідь утворюють гомогенний сплав на атомному рівні, незважаючи на повну незмішуваність у рівноважних умовах. Автори показали, що у міжзеренних межах нанорозмірних зерен (~6 нм) локальне хімічне оточення атомів Fe та Cu відрізняється від такого у масивному матеріалі, що призводить до утворення метастабільного твердого розчину з негативною ентальпією змішування на нанорівні. Ці результати підтверджують загальну закономірність: коли розміри компонентів багатоконпонентної системи зменшуються до нанорівня, змішуваність елементів у наноматеріалі часто відрізняється від такої у масивному матеріалі — явище, відоме як розмірно-залежна змішуваність (*size-dependent miscibility*) [50].

Це явище є особливо актуальним для систем на основі благородних металів (у нашому випадку — срібла), які не утворюють термодинамічно стабільних сплавів із металами підгрупи заліза або тугоплавкими металами. Як наслідок, їх легування з метою підвищення зносостійкості, термостабільності або електрокаталітичної активності є утрудненим за рівноважних умов. За нанометрових розмірів зерен зростає частка атомів, що перебувають на міжзеренних межах та поверхнях, де їхня координація є зниженою, а рухливість — підвищеною. Надлишкова поверхнева енергія наночастинок може компенсувати позитивну ентальпію змішування та стабілізувати метастабільні тверді розчини, які неможливо отримати у макроскопічному стані.

Електрохімічне осадження посідає особливе місце серед методів синтезу сплавів незмішуваних компонентів: воно відбувається за кімнатних температур далеко від термодинамічної рівноваги, що дає змогу формувати перенасичені тверді розчини, інтерметаліди та наносплави елементів, які за інших умов є незмішуваними, з розміром кристалітів 2–10 нм, зокрема у досліджуваних системах Ag–Re.

1.4.1. Стратегії підвищення вмісту тугоплавких компонентів у сплавах на основі срібла: роль металу-медіатора

Для підвищення вмісту тугоплавких металів було запропоновано використовувати нікель як медіатор, що полегшує електрохімічне легування Ні вольфрамом у системах Ag–Ni–W та Au–Ni–W [60, 61]. Проте такі підходи переважно призводять до утворення бінарних сплавів Ag–Ni та Au–Ni зі слідовими кількостями вольфраму. Присутність вольфраму в розчині сприяє формуванню рентгеноаморфних покриттів [62]. Згідно з літературними даними, існує чітка технологічна потреба у розробці сплавів металів для потреб електротехніки та електроніки, таких як срібло та золото, з тугоплавкими металами для покращення їхніх експлуатаційних характеристик, насамперед твердості, зносостійкості та термічної

стабільності. Однак досі не вдалося значно розширити діапазон складів таких сплавів. Тим не менш, електроосадження потрійних сплавів дало б змогу поєднати переваги кожного з металів-компонентів, дослідити зміни властивостей, пов'язані з утворенням нанорозмірних сплавів, та розширити потенційне застосування цих нових матеріалів.

У випадку осадження сплавів Ag–Re використання нікелю як співосаджуваного агента є неефективним через обмежену розчинність ренію в нікелі. Більш перспективним металом у цьому контексті є кобальт, який за термодинамічно рівноважних умов утворює з ренієм неперервний ряд твердих розчинів. Крім того, в електроосаджених покриттях Co забезпечує включення ренію на значно вищих рівнях, ніж це можливо для інших тугоплавких металів.

Тому доцільно розглянути співосадження кобальту із сріблом та ренієм з утворенням бінарних сплавів Ag–Co та Co–Re для обґрунтування типу ліганду у комплексному електроліті, який буде ефективним при осадженні трьох металів одночасно.

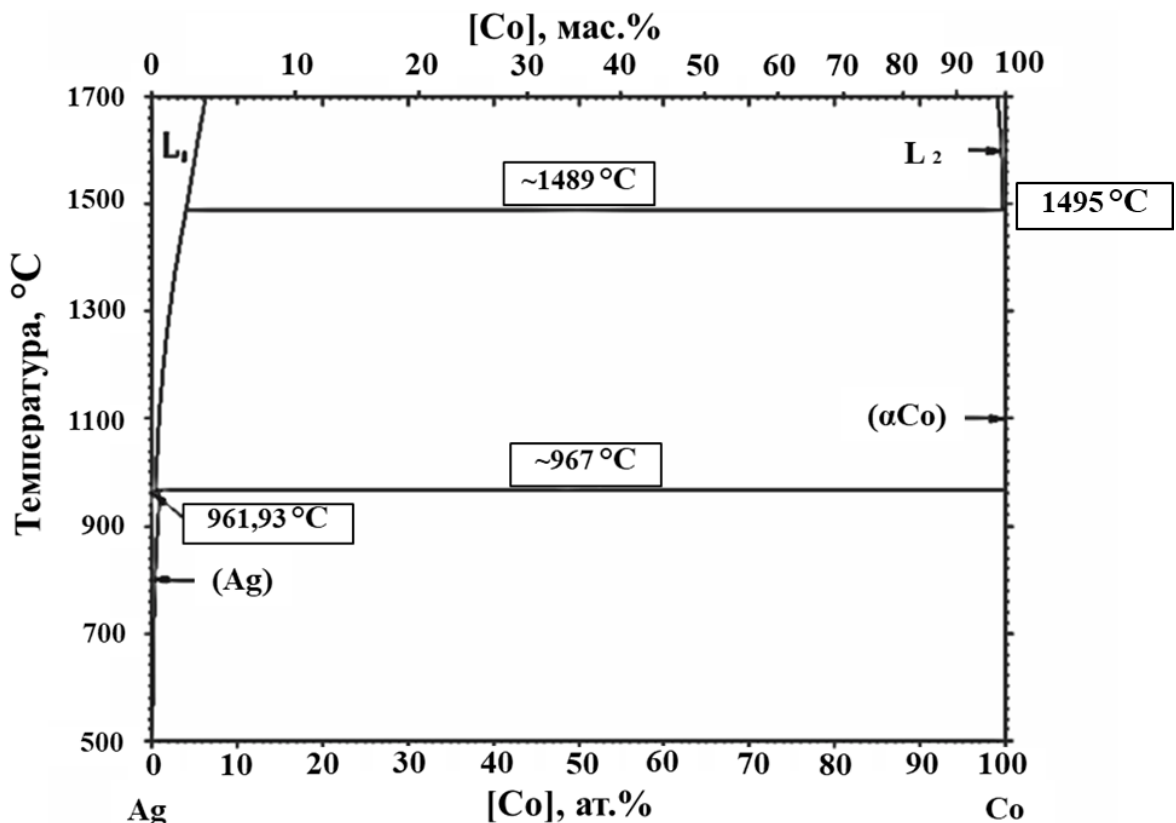


Рис. 1.2. Фазова діаграма системи Ag–Co.

Рис. 1.2 показує, що конденсовані фази в цій системі є майже незмішуваними [63]. Хоча певна взаємна розчинність існує, особливо за підвищених температур, вона є обмеженою, і фази мають тенденцію розділятися на окремі області. Монотектична реакція відбувається за температури ~ 1634 К, нижче якої розплав розпадається на дві незмішувані рідкі фази — збагачену сріблом (L_1) та збагачену кобальтом (L_2). Евтектична температура становить ~ 1220 К. У твердому стані взаємна розчинність компонентів є надзвичайно обмеженою: максимальна розчинність кобальту у ГЦК-Ag не перевищує ~ 1 ат.% за евтектичної температури та різко зменшується з охолодженням, тоді як розчинність срібла в кобальті є ще нижчою. Термодинамічною причиною незмішуваності є значна різниця атомних радіусів ($r_{\text{Ag}} = 0,144$ нм, $r_{\text{Co}} = 0,125$ нм, відмінність $\sim 15\%$) та додатна ентальпія змішування системи, що зумовлює сильне термодинамічне відштовхування компонентів і виключає утворення рівноважних сплавів за стандартних умов.

Для системи Ag–Co відмінність атомних радіусів становить $\sim 13\%$ ($r_{\text{Ag}} = 0,144$ нм; $r_{\text{Co}} = 0,125$ нм), що наближається до критичного порогу 15% , за якого пружна деформація ґратки стає термодинамічно не вигідною. Компоненти мають різну кристалічну структуру за кімнатної температури (ГЦК для срібла та ГЦУ для кобальту), а додатна ентальпія змішування $\Delta H_{\text{mix}} \approx +25$ кДж·моль $^{-1}$ свідчить про переважання відштовхувальних взаємодій між атомами Ag та Co.

Ускладнення електроосадження бінарних сплавів Ag–Co зумовлено значною різницею стандартних електродних потенціалів компонентів ($E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799$ В; $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,277$ В; $\Delta E^0 \approx 1,08$ В). За відсутності комплексоутворювачів срібло відновлюється за значно позитивніших потенціалів, ніж кобальт, що призводить до формування дендритних або шаруватих структур замість однорідного сплаву. Використання полілігандних електролітів, які містять цитратні та пірофосфатні ліганди, дає змогу зблизити потенціали відновлення обох металів завдяки утворенню стійких комплексів

срібла ($\lg \beta[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 21,1$) та кобальту ($\lg \beta[\text{Co}(\text{Cit})(\text{PPi})]^{5-}$), що є необхідною умовою для осадження гомогенного сплаву [64].

Перш за все, електроосаджені сплави Ag–Co представляють інтерес як магнітні матеріали [65], оскільки демонструють гігантський магнітоопір (ГМО) в діапазоні 0,5–7 %, залежно від їх хімічного складу та способу отримання [66-70]. Як правило, отримані осади Ag–Co демонструють дендритну або зернисту морфологію, а рентгенівський дифракціональний аналіз зазвичай виявляє чіткі піки, що відповідають окремим фазам Ag та Co. Вимірювання намагніченості, проведені в умовах охолодження в нульовому полі, показують, що феромагнітні наночастинки Co різного діаметра дисперговані в срібній матриці. Розмір частинок кобальту зменшується зі збільшенням густини струму, що і призводить до вищого магнітоопору [71].

Також, сплави Ag–Co виявилися перспективними як електрокаталізатори для реакції відновлення кисню в літій ксиневих акумуляторах [72]. Автори [73, 74] продемонстрували, що електроосаджені сплави Ag–Co демонструють високу корозійну стійкість у розчинах 0,001 М NaOH + 1 М Na₂SO₄.

Електрохімічне відновлення сплавів Ag–Co з цитратних [75], пірофосфатних [76] та цитратно-пірофосфатних [73, 77] електролітів відбувається з лімітуючою стадією переносу заряду разом з хімічними реакціями дисоціації комплексів та адсорбції реагентів. Було показано, що максимальний вміст срібла у сплаві Ag–Co досягає 38 мас.% при співвідношенні концентрацій $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{Ag}^+)$ у розчині 1:1. Найвищі значення виходу за струмом становлять 99% для сплаву Ag–Co з вмістом кобальту до 90 мас.% при співвідношенні концентрацій $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{Ag}^+)$ у розчині 10:1. Співвідношення часу ввімкнення/вимкнення практично не впливає на склад сплаву Ag–Co, на відміну від виходу за струмом, який варіюється від 20 до 80%. Гнучке керування складом кобальтових сплавів, топографією поверхні та розміром зерна досягається шляхом зміни концентрації основних компонентів електроліту та співвідношення часу ввімкнення/вимкнення.

Покриття зі сплавів Ag–Co з вмістом кобальту 60–80 мас.% демонструють високу електрокаталітичну активність у модельній реакції електролітичного виділення водню. Сплави Ag–Co виявляють також і високі каталітичні властивості в реакції окиснення CO до CO₂, причому значення ступеня перетворення та температури займання наближаються до показників платиновмісних каталізаторів. Крім того, сплави Ag–Co характеризуються високою корозійною стійкістю з індексом глибини корозії 0,01–0,05 мм/рік.

Щільні та гладкі покриття Ag–Co були отримані з пірофосфат-ціанідних електролітів. Показано, що фізико-механічні властивості, такі як мікротвердість, адгезійна міцність, зносостійкість та електричні характеристики (контактний опір, магнітоопір), зростають зі збільшенням вмісту кобальту в сплаві [78].

На основі наведених результатів можна зробити висновок, що, незважаючи на цінні властивості цього матеріалу, отримання суцільного та щільного покриття з двох незмішуваних металів залишається складним завданням, і лише розряд стабільних пірофосфатних та ціанідних комплексів дає змогу отримати задовільні результати, а саме отримати покриття, що складаються з наночастинок Co та Ag співосаджених у єдиний нанокмпозитний матеріал.

На основі літературних даних висунуто гіпотезу, що функціональні механічні та електрохімічні властивості таких матеріалів можна додатково покращити шляхом модифікування наночастинок кобальту через їх часткову заміну частинками сплаву Co–Re, які мають вищу електрокаталітичну активність, твердість та корозійну стійкість порівняно з кобальтом.

1.4.2. Електроосадження сплавів ренію з металами групи заліза, фізико-хімічні властивості покриттів

Порівняно з іншими тугоплавкими металами, такими як вольфрам і молібден, реній є єдиним, який може осаджуватися індивідуально з водних розчинів. Ренієві покриття отримують електрохімічним відновленням іонів

ReO_4^- із сульфатних та сульфатно-амонійних електролітів [32]. У таких електролітах вихід за струмом осадження ренію становить лише 5–15 %. Стабільна товщина ренієвого покриття не перевищує 1,5–2,0 мкм, оскільки товстіші покриття схильні до розтріскування та відшаровування від підкладки. На повітрі, особливо у вологих умовах, реній легко окиснюється, змінюючи колір на синій або темно-синій через утворення на поверхні суміші ReO_3 та ReO_2 . Для зменшення цієї нестабільності необхідна післяосаджувальна термообробка в інертній атмосфері або у вакуумі. Іванова та ін. [79] запропонували фторидний електроліт, який дає змогу осаджувати ренієві покриття товщиною 3–5 мкм, з подальшим обов'язковим відпалом в інертній атмосфері.

Відомо, що реній утворює електролітичні сплави з металами групи заліза (Fe, Ni, Co) [80]. Електроосаджені ренієм сплави відрізняються від аналогічних сплавів інших тугоплавких металів (W, Mo) тим, що вміст ренію в покриттях може сягати 90 ат.% [81] та покриття осаджуються із значно вищим виходом за струмом [82-85].

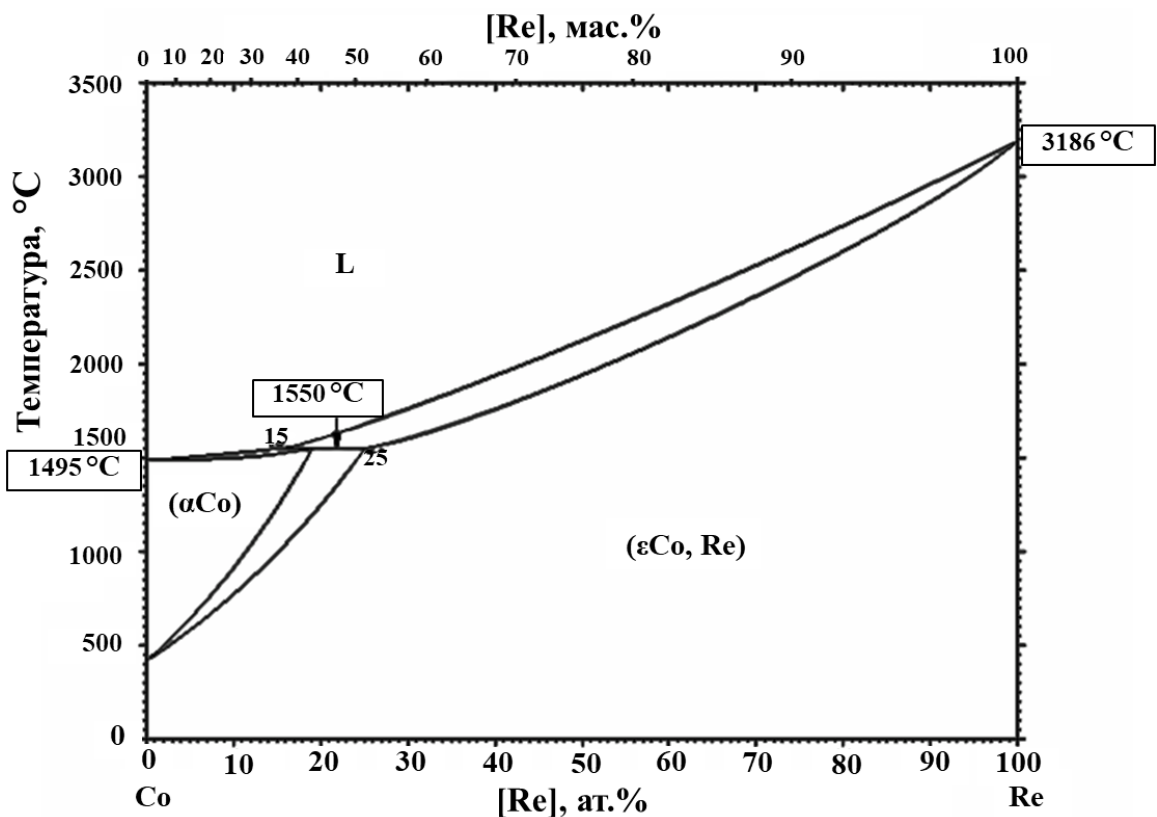
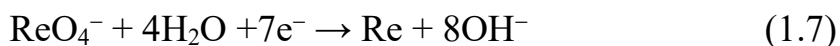


Рис. 1.3. Фазова діаграма системи Co–Re [86].

Наразі не існує єдиного загальноприйнятого механізму утворення сплавів тугоплавких металів з водних розчинів. Серед існуючих гіпотез найбільш відомими є такі:

- Механізм індукованого співосадження — утворення сплаву відбувається під час відновлення біметалевого цитратного комплексу, що містить як метали групи заліза, так і тугоплавкі метали, які можуть утворюватися або в об'ємі розчину [82], або на поверхні електроду після часткового відновлення аніона тугоплавкого металу [83];
- Каталітичний механізм — згідно з яким спочатку відбувається відновлення елемента підгрупи заліза, який в подальшому слугує відновником для тугоплавкого металу [87, 88];
- Механізм відновлення адатомами водню — відновлення тугоплавких металів може відбуватися за участю адсорбованих атомів водню, що утворюються під час електролізу [89].

Механізм електроосадження ренію з перренат-іонів детально розглянуто Еліазом та Гілеаді [83]. Шлях відновлення суттєво залежить від рН розчину, тобто потенціал відновлення значною мірою визначається кислотністю середовища. Крім того, процес осаждения часто супроводжується інтенсивним виділенням водню, і частина атомів водню включається в осаджуваний метал. Це змінює активність ренію у приповерхневому шарі й, відповідно, впливає на рівноважний потенціал електрода $\text{ReO}_4^-/\text{Re}^0$. У лужному середовищі сумарну реакцію наведено рівнянням (7):



Стандартний електродний потенціал пари $\text{ReO}_4^-/\text{Re}^0$ дорівнює +0,363 В при рН = 0, і -0,584 В при рН = 14 відносно нормального водневого електрода [90, 91]. Відновлення перренат-іонів, найімовірніше, відбувається через низку послідовних стадій, у яких за рівноважних умов залежно від рН розчину утворюються різні оксиди або гідроксиди ренію. Запропоновано кілька механізмів електроосадження ренію з водних розчинів [83, 92, 93]. Ці механізми включають поетапне відновлення перренат-іонів до металу за

участю адсорбованих атомів водню та утворення ReO_3 як проміжного продукту.

Під час відновлення іонів перренату можливі як прямий перенос електрона (з подальшим або одночасним приєднанням протона), так і хімічне відновлення атомарним воднем. Аналіз виділення водню на ренієвих поверхнях підкреслює важливість врахування ступеня поверхневого покриття воднем і концентраційної поляризації молекулярного водню [94]. За малих перенапруг, через високу енергію адсорбції водню на ренії ($6,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), швидкість-лімітуючою стадією є електрохімічна десорбція. Зі зростанням перенапруги загальна швидкість починає визначатися повільнішим розрядом протонів, що залежить від ступеня поверхневого покриття воднем. Висока сорбційна здатність ренію щодо водню та інгібування виділення водню на стадії десорбції свідчать про можливість відновлення іонів перренату за участю адсорбованого водню. Однак можливість відновлення шляхом прямого переносу електрона і протона виключати не можна.

Виходячи з наведених уявлень про механізм осадження ренію, очікується, що метал формується на катоді у високодисперсному та напруженому стані. Це зумовлено інтенсивною гідрогенізацією та відновленням ренію з гідроксидних плівок, які можуть інкорпоруватися в катодний осад.

Оскільки вміст ренію в цих сплавах може значно перевищувати вміст металу групи заліза (Fe, Ni, Co), можна вважати найбільш ймовірним виникнення послідовних, взаємозалежних реакцій. Відсутність загальноприйнятої моделі механізму утворення сплавів тугоплавких металів підкреслює необхідність подальших досліджень.

Серед систем реній – метал групи заліза, система Ni–Re є найбільш детально вивченою. Однак кобальт є найбільш придатним у якості металу-медіатора з таких причин: кобальт має вищу електрокаталітичну активність [95]; реній має необмежену розчинність у кобальті, на відміну від нікелю;

електроосадження сплавів Co–Re відбувається з вищою швидкістю, тоді як сплави Ni–Re осаджуються з нижчою швидкістю [87].

Систематичне порівняння хімічного складу, фазової структури, корозійних, електрокаталітичних та магнітних властивостей покриттів Co–Re, осаджених із монолігандного цитратного та полілігандного цитратно-пірофосфатного електролітів за рН = 9,0, проведено в роботі [84]. Показано, що підвищення рН цитратного електроліту від 3,5 до 9,0 збільшує вміст ренію у покриттях в середньому на 20 ат.% за всіх досліджених густин струму, що пов'язано з утворенням непротонованих цитратних комплексів кобальту $[\text{Co}(\text{Cit})_2]^{4-}$, відновлення яких характеризується високою перенапругою. Покриття з цитратного електроліту є рентгеноаморфними з розміром кристалітів 2–3 нм і формуються як твердий розчин ренію в кобальті із включеннями інтерметалідної фази $\text{Co}_{0,8}\text{Re}_{0,2}$. Введення пірофосфату до складу електроліту (співвідношення Co:Cit:PPi = 1:2:2) призводить до утворення полілігандного комплексу $[\text{Co}(\text{PPi})\text{Cit}]^{5-}$, електровідновлення якого відбувається зі значно нижчою перенапругою, що спричиняє різке зростання вмісту кобальту до 77–87 ат.% і формування кристалічних покриттів. Корозійні дослідження у розчині 3,5% NaCl [96] показали, що покриття Co–Re, осаджені з цитратно-пірофосфатного електроліту (13,5 ат.% Re), мають корозійну стійкість 3,6 кОм·см², яка перевищує стійкість покриттів із цитратного електроліту (51,0 ат.% Re, 2,8 кОм·см²). Вищу корозійну стійкість за нижчого вмісту ренію автори пояснюють визначальним впливом фазового складу: кристалічні покриття, що являють собою твердий розчин впровадження ренію в кобальт, виявляються стійкішими, ніж рентгеноаморфні покриття з високим вмістом ренію, які, в свою чергу, є більш гідрогенізованими та схильними до розтріскування. Зміна співвідношення компонентів дає змогу також регулювати магнітні властивості покриттів — від немагнітних (за високого вмісту Re) до феромагнітних (за переважання вмісту Co). Встановлено кореляцію між електрокаталітичними властивостями сплавів Co–Re у реакції виділення водню (РВВ) та їхньою корозійною

стійкістю в лужному середовищі, яку вдається простежити в широкому діапазоні концентрацій ренію, на відміну від електролітичних сплавів інших тугоплавких металів (Mo, W), де вміст тугоплавкого компонента обмежений 35 ат. %.

Реній у металічній формі, а також у сплавах із перехідними металами, оксидах, сульфідах і селенідах, є перспективним компонентом електрокатализаторів РВВ, пропонуючи потенційну альтернативу металам платинової групи у технологіях електролізу води. Огляд [97] узагальнює найважливіші досягнення у сфері ренійвмісних електрокатализаторів для РВВ, з особливим акцентом на кислі середовища. Згідно з принципом Сабатьє [98], ідеальний електрокатализатор РВВ має: взаємодіяти з адсорбованим проміжним продуктом водню (H^\bullet) ані надто сильно, ані надто слабо. Сила взаємодії H^\bullet з поверхнею електрокатализатора та її кореляція з каталітичною активністю відіграє ключову роль у раціональному проектуванні ефективних систем генерації водню [99, 100]; характеризуватися вільною енергією адсорбції водню $\Delta G \text{H}^\bullet$, близькою до нуля: занадто сильна адсорбція ($\Delta G \text{H}^\bullet < 0$) гальмує стадію десорбції (реакції Тафеля або Гейровського), тоді як занадто слабка ($\Delta G \text{H}^\bullet > 0$) обмежує стадію розряду (реакція Фольмера). На діаграмі Трасатті, яка відображає залежність густини струму обміну від енергії зв'язку метал–водень, реній розташований поблизу вершини «вулкана», безпосередньо біля платини, іридію та паладію [97]. Проте питання про реальну електрокаталітичну активність металевго ренію залишається дискусійним. У ранніх роботах для Re наводили значення $\lg(j_0) = -2,9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, що перевищує значення для платини ($\lg(j_0) = -3,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), однак, як було показано [101], ці дані відповідають «ренізованим» поверхням, які є сумішшю оксидів, а не металевому ренію. Для чистого металевго Re авторами отримано $j_0 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\lg(j_0) = -4,2$), що узгоджується зі слабкою енергією адсорбції водню на Re ($6,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) порівняно з проміжною енергією адсорбції на Pt ($12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Дан та ін. [102] показали, що перенапряга РВВ

на металевому Re за густини струму $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ становить $\eta_{10} \approx 125 \text{ mV}$, тоді як модифікація кристалічної та електронної структури ренію шляхом утворення інтерметаліду $\text{Zr}_3\text{Re}_{24}$ дає змогу знизити його до $\eta_{10} \approx 90 \text{ mV}$ завдяки збільшенню довжини зв'язку Re–Re та донуванню електронів від Zr до Re, що оптимізує ΔG_{H^*} . Огляд [103] систематизує чотири основні стратегії підвищення електрокаталітичної активності Re-вмісних матеріалів: контроль морфології, створення вакансійних дефектів, легування та формування гетероструктур. Вартість ренію становить лише 3–7 % від вартості платини, що робить його привабливою альтернативою для створення електрокаталізаторів РВВ, проте реалізація теоретично передбаченої активності потребує цілеспрямованого модифікування електронної структури та морфології Re-вмісних матеріалів.

Одним із найбільш ефективних підходів до реалізації теоретичної активності ренію в РВВ є його легування кобальтом. Автори [104] синтезували електрокаталізатор на основі наносплаву Re_3Co_2 , інкапсульованого у вуглецеву плівку, доповану азотом ($\text{Re}_3\text{Co}_2@\text{NCF}$). У лужному середовищі цей матеріал продемонстрував перенапругу РВВ $\eta_{10} = 30 \pm 3 \text{ mV}$, що перевершує як комерційний Pt/C, так і всі раніше описані Re-вмісні електрокаталізатори. Стабільність електрокаталізатора підтверджена безперервною роботою при густині струму $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ впродовж кількох діб. За результатами *DFT*-розрахунків (*density functional theory*), легування ренію кобальтом перебудовує електронну структуру обох металів, спричиняючи часткове окиснення поверхневих атомів. Позитивно заряджені атоми металу послаблюють надмірно сильну адсорбцію водню, характерну для чистого Re, тоді як негативно заряджені атоми кисню на поверхні посилюють адсорбцію H_2O та OH^- , що забезпечує оптимальний баланс між адсорбцією та десорбцією інтермедіатів РВВ. Ці результати мають безпосереднє значення для системи Co–Re, яка досліджується у даній роботі, оскільки демонструють синергетичний ефект кобальту і ренію в електрокаталізі та підтверджують

перспективність електролітичних сплавів Co–Re як електрокаталітичних матеріалів для виділення водню.

Досвід електроосадження бінарних сплавів Co–Re було поширено на трикомпонентні системи, що містять одночасно два тугоплавкі метали. Запропоновано полілігандний цитратно-пірофосфатний електроліт для осаження тернарних сплавів Co–W–Re, що дає змогу отримувати рівномірні блискучі покриття, які містять 15–40 ат.% Re та 10–4 ат.% W за виходу за струмом до 93% [105]. Покриття є дрібнокристалічними, рентгеноаморфними та характеризуються високою мікротвердістю (574–788 кгс/мм²), що значно перевищує мікротвердість бінарних сплавів Co–Re та Co–W. Дослідження електродкаталітичних та корозійних властивостей тернарних сплавів Co–W–Re [106] показало, що введення ренію до складу сплаву Co–W підвищує перенапругу виділення водню в лужних розчинах, що пояснює високий вихід за струмом при осаженні ренійвмісних покриттів. Корозійна стійкість тернарних сплавів Co–W–Re перевищує стійкість бінарних сплавів Co–Re: за оптимального співвідношення Re:W = 2:4 вона досягає 8,9 кОм·см² у розчині NaCl та 3,1 кОм·см² у розчині КОН, причому з часом спостерігається зростання корозійної стійкості. Ці результати демонструють, що введення другого тугоплавкого металу до електролітичних сплавів на основі кобальту дає змогу суттєво покращити функціональні характеристики покриттів, що обґрунтовує доцільність подальшого розширення складу сплавів шляхом введення срібла як четвертого компонента або заміни вольфраму на срібло.

Срібло, як благородний метал, не здатне виконувати роль індукуючого металу з кількох причин: по-перше, іон Ag⁺ у діціаноаргентатних електролітах існує у формі стійкого лінійного комплексу [Ag(CN)₂]⁻ (lg β = 21,1), який не утворює гетероядерних сполук із перренат-іоном; по-друге, потенціал відновлення срібла є значно позитивнішим за потенціал відновлення іонів ReO₄⁻, тому срібло осаджується переважно на стадіях, що передують відновленню ренію, та не бере участі у індукованом електроосаженні.

Серед металів підгрупи заліза кобальт є найбільш обґрунтованим вибором як індукуючий компонент для тернарної системи. Система Co–Re (Рис. 1.3) характеризується повною взаємною розчинністю компонентів як у рідкому, так й у твердому стані, утворюючи неперервний ряд твердих розчинів [107]. Чистий кобальт зазнає алотропного перетворення з низькотемпературної гексагональної щільноупакованої фази (ГЦУ, ϵ -Co) у високотемпературну гранецентровану кубічну (ГЦК, γ -Co) за температури ~ 695 К. Реній, який також має ГЦУ-структуру, стабілізує ГЦУ-фазу кобальту та підвищує температуру алотропного переходу $\epsilon \rightarrow \gamma$. За вмісту ренію до ~ 17 ат.% сплави є алотропними: безпосередньо під лінією солідусу існує однофазна область γ -Co(Re), яка при охолодженні переходить в ϵ -Co(Re). За вищого вмісту ренію (понад 25 ат.%) сплав залишається у ГЦУ-структурі в усьому температурному діапазоні. Температура плавлення сплавів Co–Re монотонно зростає від температури плавлення чистого кобальту (1768 К) до температури плавлення ренію (3459 К), що визначає перспективність сплавів Co–Re як жароміцних матеріалів нового покоління, здатних працювати за температур, що перевищують робочі температури нікелевих суперсплавів [108, 109]. На відміну від системи Ni–Re, де взаємна розчинність є обмеженою, необмежена розчинність у системі Co–Re забезпечує формування однофазних покриттів у широкому діапазоні складів та є головною передумовою для використання кобальту як металу-медіатора у тернарній системі Ag–Co–Re.

1.5. Передумови створення трикомпонентної системи Ag–Co–Re: фазові діаграми компонентів та обґрунтування вибору складу

Поєднання трьох пар металів — термодинамічно незмішуваних Ag–Re і Ag–Co та твердого розчину Co–Re у єдиній електрохімічній системі створює унікальну можливість для формування нерівноважних тернарних сплавів Ag–Co–Re, в яких кобальт виконує подвійну роль: індукує співосадження ренію та забезпечує структурний «місток» між незмішуваними сріблом та ренієм. Отже, процес формування тернарного сплаву є суперпозицією двох

паралельних електродних процесів: незалежного відновлення комплексів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ до металевого срібла та індукованого співосадження Co–Re через кобальтовий компонент, що й визначає специфіку електрохімічного синтезу покриттів Ag–Co–Re.

Очікуваний функціональний синергізм тернарної системи Ag–Co–Re ґрунтується на взаємодоповнюючих властивостях кожного з компонентів. Срібло забезпечує найвищу серед усіх металів електропровідність покриття та високу селективність електрокаталітичного відновлення CO_2 до CO [110]. Реній, як показано у розділі 1.4, характеризується теоретичною електрокаталітичною активністю у РВВ, порівнянною з платиною, а модифікування його електронної структури кобальтом у наносплаві Re_3Co_2 дає змогу знизити перенапругу РВВ до $\eta_{10} = 30$ мВ [104]. Кобальт, окрім індукуючої ролі у співосадженні ренію, сам є активним електрокаталізатором реакцій виділення (РВВ) та окиснення водню (РОВ), і сприяє формуванню нанокристалічної або аморфної структури покриттів, що збільшує кількість активних центрів на поверхні.

1.6. Висновки за результатами літературного огляду, постановка мети та основних завдань дисертаційної роботи

Аналіз літературних даних показав, що електролітичні сплави Ag–Re є перспективними функціональними матеріалами для електроконтактної техніки та антифрикційних покриттів, проте кількість досліджень їх електрохімічного осадження залишається вкрай обмеженою. Осадження здійснюється переважно з діціаноаргентатних електролітів, що містять перренат-іони та в більшості випадків вміст ренію у покриттях не перевищує 0,7–3 мас.%. Систематичні дані про вплив електрохімічних параметрів на склад, структуру та властивості покриттів Ag–Re практично відсутні.

Відновлення перренат-іонів до металевого ренію відбувається через низку послідовних стадій за участю проміжних оксидів та адсорбованого водню, причому шлях відновлення суттєво залежить від рН розчину.

Індивідуальне електроосадження ренію характеризується низьким виходом за струмом (5–15 %) і обмеженою товщиною покриттів, що зумовлює необхідність його співосадження з іншими металами. У сплавах Co–Re хімічний склад визначається кінетикою електровідновлення кобальту: з цитратних електролітів отримують рентгеноаморфні покриття з високим вмістом ренію (до 78 ат.%), тоді як з цитратно-пірофосфатних — кристалічні покриття зі значно нижчим вмістом ренію, але з високим виходом за струмом.

Системи Ag–Re та Ag–Co є термодинамічно незмішуваними за рівноважних умов, тоді як Co–Re утворює неперервний ряд твердих розчинів. Ця особливість робить кобальт перспективним металом-медіатором для введення ренію до складу срібловмісних сплавів методом електрохімічного синтезу. Необмежена взаємна розчинність ренію у кобальті забезпечує значно вищий вміст ренію у покритті.

Таким чином, електрохімічний синтез тернарних сплавів Ag–Co–Re є науково обґрунтованим, але досі не дослідженим підходом до створення нових функціональних покриттів. Відсутність у літературі систематичних досліджень електрохімічних залежностей формування бінарних Ag–Re, Co–Re та тернарних сплавів Ag–Co–Re визначає актуальність та мету даної роботи.

Незважаючи на значний обсяг робіт, присвячених електроосадженню ренію у складі сплавів з металами підгрупи заліза, та окремі приклади композитів Ag–Re, отриманих методами порошкової металургії, питання електрохімічного синтезу сплавів срібла з ренієм залишається практично не розробленим. Можливість використання кобальту як металу-медіатора для формування тернарних сплавів Ag–Co–Re, де індуковане співосадження ренію реалізується через кобальтовий компонент, досі не досліджувалася. Невідомо, чи зберігається цей механізм у присутності іонів срібла, як конкуренція трьох електродних процесів різної природи впливає на склад тернарного покриття та які фази формуються при співосадженні термодинамічно незмішуваних (Ag–Re, Ag–Co) і змішуваних (Co–Re) пар металів у нерівноважних умовах електролізу.

Тому метою роботи є встановлення закономірностей електрохімічного формування бінарних (Ag–Re, Co–Re) та тернарних (Ag–Co–Re) сплавів із комплексних полілігандних електролітів і визначення взаємозв'язку між умовами осадження, складом, структурою та функціональними властивостями отриманих покриттів.

Для досягнення поставленої мети необхідно дослідити електрохімічну кінетику відновлення компонентів сплавів з індивідуальних та змішаних полілігандних електролітів та встановити умови їх співосадження. На цій основі визначити вплив складу електроліту та параметрів електролізу на хімічний склад та вихід за струмом бінарних покриттів Ag–Re та Co–Re, а також розробити електроліт для осадження тернарних покриттів Ag–Co–Re з контрольованим вмістом компонентів. Далі охарактеризувати кристалічну структуру, фазовий склад та морфологію поверхні отриманих покриттів та визначити їхні функціональні властивості — мікротвердість, корозійну стійкість та електрокаталітичну активність у реакції виділення водню, встановити кореляції між умовами осадження та характеристиками покриттів.

РОЗДІЛ 2. РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

При виконанні дисертаційної роботи застосовано сучасні методи досліджень, зокрема:

Електрохімічні методи:

- Гальваностатичне осадження для отримання покриттів з використанням різних джерел живлення, а саме *LIPS-35* (для досліджень Co–Re), *EF453 «Electroflex»* (для досліджень Ag–Re) та *MTech PGP–550S* (для Co–Re та Ag–Co–Re).
- Стаціонарна вольтамперометрія (швидкість розгортки 1 мВ/с) для вивчення стаціонарних потенціалів, визначення граничних струмів та аналізу впливу складу електроліту.
- Потенціодинамічна вольтамперометрія та хроновольтамперометрія (швидкості розгортки від 1 до 100 мВ/с) для розрахунку кінетичних параметрів, таких як уявні коефіцієнти переносу, густина обмінного струму та енергія активації процесу.
- Метод лінійної вольтамперометрії для дослідження кінетики десорбції водню та вивчення електрокаталітичного відновлення CO₂ у карбонатних розчинах.
- Метод потенціодинамічної поляризації для оцінки корозійної стійкості отриманих сплавів у лужному середовищі (1 М КОН) шляхом визначення потенціалу та струму корозії.

Методи дослідження структури та складу:

- Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) для візуалізації морфології поверхні покриттів та аналізу розподілу елементів (*JSM-6700F*, *JEOL* оснащений енергодисперсійним спектрометром *JED-2300*).
- Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС) для визначення хімічного складу сплавів, вмісту ренію, кобальту, срібла та супутнього кисню.

- Рентгенофазовий аналіз (РФА) для ідентифікації фазового складу (фази ГЦК та ГЦУ), розрахунку параметрів кристалічної ґратки (a_0 , c/a) та міжплощинних відстаней. Для різних систем застосовувалися прилади *Rigaku MiniFlex II* (з $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванням) та *DRON-4* (з $\text{Mo-K}\alpha$ випромінюванням, геометрія Бреґґа-Брентано).
- Математична обробка РФА-даних (зокрема з використанням формули Шеррера) для розрахунку середнього розміру кристалітів.

Методи вивчення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей:

- Вимірювання мікротвердості за Віккерсом (прилад ПМТ-3, навантаження 10 г) для встановлення механічної міцності та аналізу залежності Голла–Петча.
- Метод решітчастих надрізів (*scotch tape test*) згідно зі стандартом *ISO 2409* для оцінки адгезійної міцності покриттів до мідної підкладки.
- Метод індикаторного паперу (з використанням $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та NaCl) для якісної оцінки пористості покриттів.
- Розрахункові методи для визначення виходу за струмом за законом Фарадея та товщини покриттів на основі вагового приросту.

Для обробки експериментальних даних, розділення піків на дифрактограмах та побудови графічних залежностей використовувалося спеціалізоване програмне забезпечення, зокрема *Origin 10.0*.

2.1. Склад електrolітів, умови та методики проведення досліджень

Основні характеристики та ступені чистоти застосованих у роботі хімічних реагентів систематизовано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. – Кваліфікація використаних реактивів.

Сполука	Марка	Сполука	Марка
KAg(CN) ₂	ч.д.а.	K ₂ CO ₃	ч.д.а.
KReO ₄	ч.д.а.	(NH ₄) ₂ CO ₃	х.ч.
NH ₄ ReO ₄	ч.д.а.	Na ₂ SO ₄	х.ч.
CoSO ₄	ч.д.а.	H ₂ SO ₄	ч.д.а.
KH ₂ PO ₄	ч.д.а.	NaOH	ч.д.а.
K ₂ HPO ₄	ч.д.а.	KOH	ч.д.а.
K ₄ P ₂ O ₇	ч.д.а.	C ₂ H ₇ NO	о.с.ч.
H ₃ BO ₃	ч.д.а.	C ₆ H ₁₅ NO ₃	о.с.ч.
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	ч.д.а.		

2.1.1. Боратно–фосфатно–карбонатний електроліт для осадження сплавів Ag–Re

Дослідження електроосадження покриттів Ag–Re проводили з використанням диціаноаргентат–перренатних розчинів. Електроліти готували шляхом додавання амоній перренату до срібного електроліту на основі буферної борно–фосфатно–карбонатної системи (БФК) [1], який містив KAg(CN)₂, а також буферні компоненти KH₂PO₄, K₂HPO₄, H₃BO₃, K₂CO₃ і KOH (рН 7,0 ± 0,1).

Вибір амоній перренату як джерела іонів ренію зумовлений його вищою розчинністю в робочому температурному інтервалі порівняно з KReO₄ (3,25·10⁻² проти 5,08·10⁻³ г·моль/100 г H₂O при кімнатній температурі) [111]. Склад конкретних електролітів наведено в таблиці 2.2.

Електроосадження проводили з ванн при сталій концентрації срібла (KAg(CN)₂ — 20 г·л⁻¹), змінюючи концентрацію іонів перренату (ванни #1, 2, 5, 6, 7). Співвідношення [Ag⁺]:[ReO₄⁻] становило 10:1 (ванни #2 і 4) та 2:1 (ванни #5, 6, 7). Додатково виконано серію експериментів, у яких концентрацію срібла знижували, і співвідношення [Ag⁺]:[ReO₄⁻] становило 1:1.5 (ванна #8), 1:5 (ванна #3) та 1:10 (ванни #9, 10), як наведено в таблиці 2.2.

Умови електролізу також варіювали — густина струму змінювалася в межах 3; 5; 7,5; 10; 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, а температура становила 18; 20; 30; 40; 50 та 60 °C; експерименти проводили як без перемішування, так і з перемішуванням за допомогою магнітної мішалки.

Усі електроліти готували на подвійно дистильованій воді з реактивів кваліфікації «ч.д.а.». Процес приготування починався з розчинення зразка $\text{KAg}(\text{CN})_2$ у подвійнодистильованій воді. Потім до цього розчину додавали борно–фосфатно–карбонатний буфер (БФК), що підвищував іонну силу середовища та стабілізував стани іонів як у об’ємі електроліту, так і в приелектродному шарі під час електролізу.

Електроліт БФК не містить “вільних” ціанід-іонів, а його стабільність забезпечується боратно–фосфатно–карбонатним буфером. Механізм відновлення срібла з електролітів БФК було досліджено у [1]. Цей електроліт дає змогу отримувати високоякісні покриття з міцною адгезією до підкладки навіть після тривалої експлуатації ванни. Його ефективно застосовують у технології функціонального сріблення компонентів мікро- та наноелектроніки.

Значення рН БФК-електроліту підтримували на рівні $7,0 \pm 0,1$, регулюючи його борною кислотою. Необхідну кількість амоній перренату додавали до дикіаноаргентатного розчину, що містив БФК-буфер, при постійному контролі рН.

У дослідах, спрямованих на вивчення впливу поверхнево-активних речовин, застосовували концентрації 0,11 М $\text{KAg}(\text{CN})_2$ і 0,055 М KReO_4 з поступовим додаванням моноетаноламіну (МЕА) та триетаноламіну (ТЕА) у кількості 0,1–0,5 мл (табл. 2.2). Для ванн із добавками етаноламінів амоній перренат замінювали калій перренатом. Такий вибір зумовлений тим, що KReO_4 не вносить додаткових катіонів і забезпечує однаковий тип катіона для солей срібла та ренію. За даними літератури [112], використання амонійних солей ренію може незначно підвищувати пористість покриттів порівняно з калієвими або натрієвими аналогами.

Таблиця 2.2. – Склад діціаноаргентат–перренатних ванн, використаних для осадження покриттів Ag–Re.

Ванна, (моль·л ⁻¹)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10
NH ₄ ReO ₄		0,011	0,022	0,0022						
KReO ₄					0,055	0,055	0,055	0,065	0,09	0,11
KAg(CN) ₂	0,11	0,11	0,0044	0,022	0,11	0,11	0,11	0,044	0,009	0,011
KH ₂ PO ₄	0,05	0,05	0,002	0,01	0,05	0,05	0,05	0,025	0,014	0,005
K ₂ HPO ₄	0,3	0,3	0,01	0,06	0,3	0,3	0,3	0,15	0,085	0,03
K ₂ CO ₃	0,025	0,025	0,001	0,005	0,025	0,025	0,025	0,001	0,0055	0,0025
H ₃ BO ₃	0,2	0,2	0,007	0,04	0,2	0,2	0,2	0,1	0,05	0,02
C ₂ H ₇ NO (MEA)						0,033; 0,066; 0,099; 0,132; 0,160				
C ₆ H ₁₅ NO ₃ (TEA)							0,015; 0,030; 0,045; 0,060			
Співвідно- шення [Ag ⁺]:[ReO ₄ ⁻]		10:1	1:5	10:1	2:1	2:1	2:1	1:1.5	1:10	1:10
pH (при 20 °C)	7,00	7,65	7,80	7,60	7,21	8,78 (0,16M MEA)	8,15 (0,06M TEA)	8,18	8,42	8,49

2.1.2. Пірофосфатно–аміачний електроліт для осадження сплавів Co–Re

Дослідження електроосадження покриттів бінарних сплавів Co–Re здійснювали з пірофосфатно–аміачних (PPI–NH₃) розчинів електролітів. Електроліти готували шляхом додавання сульфату кобальту та перренату калію до пірофосфатно–аміачної системи, що містила K₄P₂O₇ та (NH₄)₂CO₃ (pH 9,0 ± 0,1).

Склад пірофосфатно–аміачних електролітів для осадження покриттів Co–Re (моль·л⁻¹): CoSO₄ — 0,1; KReO₄ — 0,01–0,05; K₄P₂O₇ — 0,5; (NH₄)₂CO₃ — 0,3.

Експерименти проводили за умов природної конвекції у термостатованій комірці при 50 °С у гальваностатичному режимі з використанням джерела постійного струму *LIPS-35*. Такий тип перемішування забезпечував стабільний перенос речовини до поверхні катода без механічного впливу, що дозволяло вивчати вплив електрохімічних параметрів у чистому вигляді.

Як робочий електрод застосовували мідну пластинку площею 1 см², як анод — платинову пластинку. Значення рН електроліту підтримували на рівні 9,0.

2.1.3. Пірофосфатно–аміачний та цитратний електроліти для осадження сплавів Ag–Co–Re

Електроліти для електроосадження трикомпонентних сплавів Ag–Co–Re були підібрані на основі літературних даних щодо осадження бінарних сплавів Ag–Co та Co–Re. Серед відомих електролітів для осадження сплаву Ag–Co [73, 113, 114] було обрано пірофосфатно-ціанідний електроліт із додаванням карбонату амонію [115, 116]. У цій системі ціанідний комплекс срібла та пірофосфатний комплекс кобальту забезпечують достатньо високі перенапруги розряду для досягнення потенціалу, необхідного для одночасного осадження металів, тоді як додавання карбонату амонію покращує якість покриттів.

З пірофосфатно-аміачних (PPi–NH₃) розчинів електролітів електроосадження покриттів трикомпонентних сплавів Ag–Co–Re здійснювали при температурі 60 °С без механічного перемішування. Електроліти готували шляхом додавання диціаноаргентату срібла, сульфату кобальту та перренату калію до пірофосфатно-аміачної системи, що містила K₄P₂O₇ та (NH₄)₂CO₃.

Склад пірофосфатно–аміачних електролітів для осадження покриттів Ag–Co–Re (моль·л⁻¹): CoSO₄ – 0,1; KAg(CN)₂ – 0,01; KReO₄ – 0,05; K₄P₂O₇ – 0,5; (NH₄)₂CO₃ – 0,3.

А для одержання покриттів із високим вмістом ренію як основу було використано цитратний електроліт [84]. Електроосадження покриттів здійснювали при температурі 50 °С за умов інтенсивного механічного перемішування за допомогою магнітної мішалки. Електроліти готували шляхом додавання диціаноаргентату срібла, сульфату кобальту та перренату калію до цитратної системи, що містила $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ та Na_2SO_4 .

Склад цитратних електролітів, використаних для осадження покриттів Ag–Co–Re (моль·л⁻¹): CoSO_4 – 0,1; KReO_4 – 0,01; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0,2; Na_2SO_4 – 0,3.

Покриття осаджували на мідний електрод площею 1 см² у термостатованій комірці в гальваностатичному режимі, використовуючи джерело постійного струму *LIPS-35*. Як анод використовували платиновий електрод. Значення рН електролітів регулювали додаванням NaOH або H_2SO_4 (рН $9,0 \pm 0,1$).

2.2. Вольтамперометричні дослідження

Для дослідження кінетики та механізму електрохімічних реакцій при осадженні індивідуальних компонентів та їх співосадженні у бінарні (Ag–Re, Co–Re) та тернарні (Ag–Co–Re) сплави застосовано методи стаціонарної вольтамперометрії та хроновольтамперометрії.

Вольтамперометричні вимірювання проводили у термостатованій триелектродній електрохімічній комірці об'ємом 50 мл. Температуру розчинів підтримували за допомогою термостата *UTU-4 (ZEAMiL HORIZONT, Краків, Польща)* з точністю $\pm 0,1$ °С. Для досліджень системи Ag–Re температурний діапазон становив 20–40 °С, для систем Co–Re та Ag–Co–Re — 50 °С для розчинів, що містили 0,01 моль·л⁻¹ перренату калію, та 60 °С для розчинів з 0,05 моль·л⁻¹ KReO_4 , що зумовлено обмеженою розчинністю перренату в електроліті за нижчих температур. Для перемішування електроліту застосовували магнітну мішалку зі швидкістю 120 об/хв.

У якості електрода порівняння для всіх систем використовували хлорсрібний електрод Ag/AgCl у насиченому (для системи $\text{Ag}-\text{Re}$) та 3 М (для систем $\text{Co}-\text{Re}$ та $\text{Ag}-\text{Co}-\text{Re}$) розчині KCl ; усі значення потенціалів у роботі наведені відносно цього електрода. Допоміжним електродом слугувала платинова сітка.

Вибір матеріалу робочого електрода визначався метою конкретного експерименту. Для вольтамперометричних досліджень кінетики електровідновлення індивідуальних компонентів (Ag^+ , Co^{2+} , ReO_4^-) та їх суміші використовували платиновий дріт діаметром 1 мм, запаяний у скло. Для дослідження кінетики розряду срібла застосовували також електрохімічне срібло: кінець платинового дроту попередньо покривали шаром електролітичного срібла товщиною 1,5 мкм з робочого електроліту при поляризації 0,150 В. Для вивчення закономірностей електроосадження сплавів $\text{Co}-\text{Re}$ та $\text{Ag}-\text{Co}-\text{Re}$ як робочий електрод використовували плоский мідний електрод діаметром 5 мм, який перед кожним вимірюванням полірували та знежирювали.

Стаціонарні та хроновольтамперні характеристики реєстрували за допомогою комп'ютеризованого потенціостата *EF453 «Electroflex»* (*ELECTROFLEX*, *Угорщина*) для системи $\text{Ag}-\text{Re}$ та потенціостата-гальваностата *MTech PGP-550S* для систем $\text{Co}-\text{Re}$ та $\text{Ag}-\text{Co}-\text{Re}$. Потенціодинамічні поляризаційні залежності знімали у широкому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу від 1 до 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Стаціонарні поляризаційні криві отримували при швидкості розгортки 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, нестаціонарні — при швидкостях від 5 до 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Кожну криву записували кілька разів; при співставленні кривих, отриманих у паралельних експериментах за однакових умов, спостерігалось їх повне накладання, що свідчить про високу відтворюваність результатів. Перед початком вимірювань електрод витримували у розчині впродовж 10–30 хв для встановлення стаціонарного потенціалу.

Початкові ділянки стаціонарних поляризаційних кривих, отриманих при швидкості розгортки $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, переводили у напівлогарифмічні координати (координати Тафеля) для визначення основних кінетичних параметрів електродного процесу. Залежність густини струму від перенапруги в області активаційного контролю описується рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \lg(j) \quad (2.1)$$

де η — перенапруга (В); j — густина струму ($\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$); a та b — коефіцієнти рівняння Тафеля. Коефіцієнт b (тафелів нахил) пов'язаний із коефіцієнтом перенесення заряду α співвідношенням:

$$b = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad (2.2)$$

де R — універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); T — абсолютна температура (К); n — кількість електронів, що беруть участь у лімітуючій стадії; F — стала Фарадея ($96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$). Густина струму обміну j_0 визначали екстраполяцією лінійної ділянки тафелівської залежності до $\eta = 0$ за співвідношенням:

$$\lg(j_0) = \frac{-a}{b} \quad (2.3)$$

Енергію активації стадії перенесення заряду W_e розраховували з температурної залежності густини струму обміну відповідно до рівняння Арреніуса:

$$\ln(j_0) = \ln K - \frac{W_e}{R \cdot T} \quad (2.4)$$

де K — передекспоненціальний множник. Значення W_e визначали графічно з нахилу лінійної залежності $\ln(j_0)$ від $1/T$:

$$W_e = -R \cdot \frac{d(\ln j_0)}{d(1/T)} \quad (2.5)$$

Парціальні вольтамперні криві осадження кожного металу розділяли на основі виходу за струмом кожного компонента, який визначали за законом Фарадея з урахуванням приросту маси зразка після осадження, кількості пропущеного електричного заряду та хімічного складу покриття,

встановленого методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Розрахунок проводили за формулою:

$$CE = \Delta m / It \cdot \sum \frac{wt.\%i \cdot n_i \cdot F}{M_i} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

де Δm — виміряна маса осаду (г), t — час осадження (с), I — сила струму (А), $wt.\%i$ — масова частка елемента i (Ag або Re) в осаді, n_i — кількість електронів, що передаються на атом кожного металу ($n_i = 1$ для Ag та 7 для Re відповідно), M_i — атомна маса елемента ($M_i = 107,6$ та $186,2$ г·моль⁻¹ для Ag і Re відповідно), а F — стала Фарадея (96485 Кл·моль⁻¹).

Товщину покриття δ розраховували за приростом маси зразка після осадження, хімічним складом осаду (мас.%) і густиною кожного металу за формулою:

$$\delta = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} = \sum \frac{\Delta m}{(\rho_i \cdot wt\%i) \cdot S'} \quad (2.7)$$

де ρ_i — густина елемента (Ag або Re) (кг·дм⁻³); $wt.\%i$ — масова частка срібла та ренію відповідно; Δm — виміряна маса осаду сплаву (г); S — площа катода (см²).

2.3. Характеристика структури покриттів

2.3.1. Морфологія поверхні та хімічний склад

Морфологію поверхні та хімічний склад покриттів систем Ag–Re, Co–Re та Ag–Co–Re досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

Для проведення вимірювань використовували сканувальний електронний мікроскоп з автоемісійним катодом *JSM-6700F* (JEOL Ltd., Токіо, Японія), оснащений енергодисперсійним спектрометром *JED-2300*. Дослідження проводили за таких робочих параметрів:

- прискорювальна напруга — 20 кВ;
- струм пучка — 0,75 нА;

- діаметр (розмір) пучка — 1 мкм.

Час накопичення спектра (тривалість збору сигналу) під час ЕДРС аналізу становив 60 с (1 хв). Для забезпечення статистичної достовірності результатів для кожного зразка аналізували 3–5 точок.

Як еталони використовували чисті метали Ag, Co та Re. Виміряні інтенсивності характеристичних ліній (Co K α ; Ag K α ; Re L α) були скориговані з урахуванням матричних ефектів за допомогою алгоритму *ZAF*, реалізованого у програмному забезпеченні *JEOL*.

Застосування методу СЕМ для вивчення структурно-морфологічних особливостей багатоконпонентних систем срібла з ренієм та кобальтом дозволяє комплексно оцінювати дисперсність кристалітів, архітектуру їхньої поверхні та характер просторової організації окремих часток [117].

2.3.2. Кристалічна структура

Аналіз та визначення фазового складу електроосаджених покриттів систем Ag–Re, Co–Re та Ag–Co–Re проводили методом рентгенівської дифракції.

Метод базується на реєстрації унікальних для кожної кристалічної фази міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та відносних інтенсивностей дифракційних ліній [118-121].

Для системи Ag–Re дослідження проводили на дифрактометрі *Rigaku MiniFlex II* (Токіо, Японія). Зйомку проводили з використанням Cu K α -випромінювання ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) у режимі сканування за кутом 2θ від 20° до 90° з кроком $0,01^\circ$.

Дослідження трикомпонентних сплавів Ag–Co–Re та бінарних систем Co–Re виконували на дифрактометрі *DRON-4* у геометрії Бреґга–Брентано з використанням випромінювання Mo K α ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). Прилад працював за умов: прискорювальна напруга — 45 кВ, струм — 20 мА. Зйомку проводили з кроком сканування $0,05^\circ$ та витримкою 4 с у кожній точці.

Для точного визначення положення піків і ширини дифракційних ліній здійснювали апроксимацію піків за допомогою функцій гаусівського або лоренцівського типу [119, 122].

Оскільки багатоконпонентні системи характеризуються значним накладанням рефлексів, розділення піків, математичну обробку дифрактограм та розрахунок параметрів ґратки виконували за допомогою програмного забезпечення *Origin 10.0*.

Ідентифікацію фаз та визначення індексів Міллера для кожного піка здійснювали шляхом зіставлення експериментальних даних із референтними базами *JCPDS* та *ASTM*.

Розміри кристалітів для всіх досліджуваних систем обчислювали за рівнянням Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2.8)$$

де D — розмір кристалітів (в ангстремах); K — коефіцієнт Шеррера (емпірична стала, що дорівнює 0,9); λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання (в ангстремах); β_{hkl} — ширина піку на половині висоти (у радіанах); θ — кут дифракції (в градусах). [122].

2.4. Дослідження властивостей функціональних покриттів

2.4.1. Оцінка механічних та експлуатаційних властивостей (мікротвердість, адгезія, пористість)

Мікротвердість зразків Ag–Re визначали за методом Віккерса за допомогою приладу *PMT-3 (Vostok-7, Росія)* під навантаженням 10 г із часом витримки 10 с. Середні арифметичні значення твердості за Віккерсом відображають загальну тенденцію зміни цього параметра між різними зразками.

Адгезію покриттів Ag–Re оцінювали методом “*scotch tape test*” відповідно до стандарту *ISO 2409* [123].

Пористість покриттів Ag–Re визначали шляхом накладання фільтрувального паперу, змоченого розчином складу ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 3; NaCl — 10.

Кожне випробування проводили декілька разів для забезпечення високої відтворюваності результатів.

2.4.2. Електрокаталітичні властивості покриттів у реакції виділення водню та взаємодії з воднем

Електрокаталітичну активність покриттів Co–Re та Ag–Co–Re у реакції виділення водню досліджували методом стаціонарної вольтамперометрії при швидкості розгортки потенціалу $1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ у розчині $1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ КОН за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Вимірювання проводили у термостатованій комірці з розділеними катодним та анодним відділеннями за умов природної конвекції з використанням потенціостата-гальваностата *MTech PGP-550S*. З отриманих поляризаційних кривих визначали основні критерії електрокаталітичної активності: густину струму обміну водню j_0 та перенапряга РВВ η за заданої густини струму.

Взаємодію покриттів з воднем досліджували за допомогою комбінації двох методів. Насичення покриттів воднем здійснювали шляхом катодної поляризації при густині струму $40 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ впродовж різних проміжків часу. Кількість абсорбованого водню визначали двома способами: методом хроновольтамперометрії (при швидкостях розгортки потенціалу $10\text{--}100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) за площею анодного піку окиснення водню та методом хронопотенціометрії (при анодній густині струму $1,2 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$).

Кількість електричного заряду, витраченого на окиснення абсорбованого водню, розраховували за площею під вольтамперометричним піком. Площу піку визначали методом трапецій. Заряд обчислювали з урахуванням швидкості розгортки потенціалу за рівнянням:

$$Q = \frac{Sp}{v} \quad (2.9)$$

де Q — кількість електричного заряду ($A \cdot год$); Sp — геометрична площа під піком ($B \cdot A$); v — швидкість розгортки потенціалу ($B \cdot год^{-1}$).

2.4.3. Електрокаталітичні властивості покриттів у реакції відновлення CO_2

Електрокаталітичну активність покриттів $Ag-Co-Re$ у реакції електрохімічного відновлення CO_2 досліджували методом лінійної вольтамперометрії у розчині 3 М K_2CO_3 при швидкості розгортки потенціалу $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Розчин карбонату калію обрано як модельне середовище, що забезпечує наявність розчиненого CO_2 внаслідок рівноваги $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$ та створює лужні умови, сприятливі для перебігу реакції відновлення. За отриманими вольтамперними кривими оцінювали електрокаталітичну активність покриттів різного складу щодо відновлення CO_2 , порівнюючи значення перенапруги та густини струму за однакових умов вимірювання.

2.4.4. Корозійна стійкість

Корозійну стійкість електроосаджених покриттів $Ag-Co-Re$ досліджували вольтамперометричним методом у розчині $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ КОН за температури $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Вимірювання проводили у триелектродній комірці з використанням потенціостата-гальваностата *MTech PGP-550S*. Електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод $Ag/AgCl$, допоміжним електродом — платинова сітка. Робочим електродом були досліджувані покриття, осаджені на мідну підкладку.

Перед вимірюваннями зразки знежирювали, промивали дистильованою водою та витримували у корозійному розчині впродовж 10 хв для встановлення стаціонарного потенціалу. Катодні та анодні поляризаційні криві реєстрували при швидкості розгортки потенціалу $1,0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в області потенціалів $\pm 100 \text{ мВ}$ відносно потенціалу розімкнутого кола (ОСР).

За результатами поляризаційних вимірювань визначали корозійний потенціал $E_{\text{кор}}$ та густину корозійного струму $j_{\text{кор}}$ методом екстраполяції тафелівських ділянок катодної та анодної кривих до потенціалу корозії. Корозійну стійкість $R_{\text{кор}}$ ($\text{кОм} \cdot \text{см}^2$) розраховували за рівнянням Штерна–Гірі:

$$R_{\text{кор}} = \frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303 \cdot j_{\text{кор}} \cdot (b_a + b_c)} \quad (2.10)$$

де b_a та b_c — нахили анодної та катодної тафелівських ділянок ($\text{В} \cdot \text{дек}^{-1}$) відповідно; $j_{\text{кор}}$ — густина корозійного струму ($\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$). Більше значення $R_{\text{кор}}$ відповідає вищій корозійній стійкості покриття.

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ Ag–Re

У цьому розділі представлено результати розробки нового діціаноаргентатно-перренатного електроліту на основі БФК електроліту функціонального сріблення для електрохімічного синтезу покриттів Ag–Re. Методами стаціонарної ($1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) та потенціодинамічної ($5\text{--}100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) вольтамперометрії на платиновому та електрохімічному срібному катодах досліджено кінетику та механізм співосадження срібла й ренію. Встановлено вплив густини струму, температури, співвідношення компонентів електроліту та етаноламінових добавок (МЕА, ТЕА) на хімічний склад, морфологію та фізико-механічні властивості покриттів.

Структуру та фазовий склад осадів охарактеризовано методом рентгенівської дифракції, морфологію поверхні — скануючою електронною мікроскопією з енергодисперсійним аналізом (СЕМ/ЕДРС). Визначено мікротвердість, адгезію та пористість покриттів. На основі отриманих результатів встановлено оптимальні умови електроосадження для формування функціональних покриттів Ag–Re із заданим вмістом ренію. Методика електрохімічних вимірювань, умови гальваностатичного осаження та опис експериментальної комірки наведено у розділі 2.

3.1. Вольтамперометричні дослідження

Вивчення кінетики осаження дає змогу встановити закономірності перебігу хімічних та електрохімічних реакцій залежно від часу, густини струму, концентрації добавок та інших факторів, що впливають на швидкість як загального процесу, так і його проміжних стадій [19, 124]. Такі дослідження є необхідними для розуміння закономірностей зміни швидкості електродних процесів, на які впливають проходження електричного струму через межу “електрод–іонна система”, заряджання електричного подвійного шару та розподіл іонів у об’ємі електроліту.

3.1.1. Дослідження стаціонарного потенціалу

Виміряні значення стаціонарних потенціалів для срібного електрода в різних електролітах, використаних для осадження покриттів Ag–Re, наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. – Стаціонарний потенціал срібного електрода у різних складах електролітів для осадження покриттів Ag–Re (температура 20 °С).

Ванна	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
E_{Ag}, V (Ag/AgCl)	+0,200	-0,022	-0,122	+0,024	+0,007	+0,170	+0,110
E_{Pt}, V (Ag/AgCl)	-0,0040	-0,0145	-0,030	+0,004	+0,004	+0,150	+0,0038

Введення перренату амонію до БФК електроліту сріблення на основі діціаноаргентату калію впливає на стаціонарний потенціал срібного електрода, зміщуючи його у катодний бік на 222 мВ — до -0,022 В (відн. до Ag/AgCl) у разі додавання 0,011 М NH₄ReO₄ (ванна #2) та на 193 мВ — до +0,007 В (відн. до Ag/AgCl) при п'ятикратному збільшенні концентрації перренату (ванна #5). Водночас простежується вплив концентрації діціаноаргентат-іонів. Так, зменшення концентрації KAg(CN)₂ з 0,11 М (ванна #2) до 0,022 М (ванна #4) зсуває потенціал у катодний бік на 176 мВ, а подальше зниження до 0,004 М (ванна #3) — на 322 мВ, до -0,122 В (відн. до Ag/AgCl).

Додавання 0,06 М триетаноламіну (ванна #7) практично не впливає на стаціонарний потенціал електрода, який залишається таким самим, як і в розчині з аналогічними концентраціями срібла та ренію, але без поверхнево-активних добавок (ванна #5). На відміну від триетаноламіну, моноетаноламін деполаризує електрод — потенціал зміщується від +0,007 В (у ванні #5) до +0,170 В, хоча концентрації срібла та ренію в розчині залишаються незмінними. У діціаноаргентат–перренатному електроліті стаціонарний

потенціал срібного електрода збігається зі стаціонарним потенціалом у БФК-електроліті сріблення за однакової концентрації іонів срібла.

3.1.2. Дослідження потенціодинамічних поляризаційних кривих

Дослідження методом лінійної вольтамперометрії проводили в розроблених діціаноаргентат–перренатних електролітах, склад яких наведено в таблиці 2.2. На Рис. 3.1 подано поляризаційні криві для чистого срібла (ванна #1) та для електролітів із різними співвідношеннями компонентів $[Ag^+]:[ReO_4^-]$: 10:1 (ванни #2, 4); 2:1 (ванна #5); та 1:5 (ванна #3).

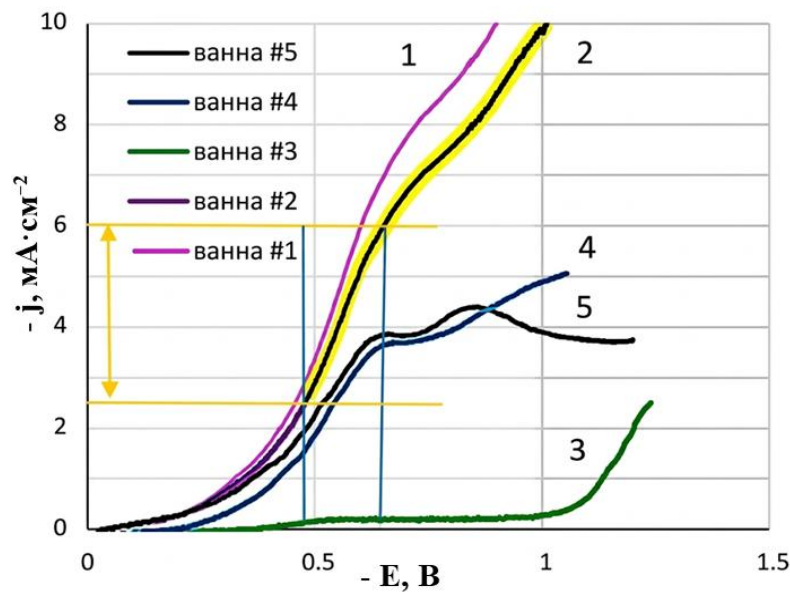


Рис. 3.1. Катодні поляризаційні криві залежно від концентрації компонентів електроліту. Температура — $20\text{ }^{\circ}C$. Швидкість розгортки потенціалу — $1\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Під час дослідження поляризаційних кривих у діціаноаргентат–перренатному електроліті при швидкості розгортки потенціалу $1\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ спостерігалось плато граничного струму $6,8\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (ванна #2). Поляризаційна крива для електроліту, збагаченого сріблом, у якому концентрація ренію у десять разів менша за вміст срібла (ванна #2), була близькою за формою до кривої для БФК-електроліту сріблення без перренату (ванна #1), хоча мала дещо нижчі значення струму. Потенціали граничного струму залишалися сталими для всіх кривих. Проте додавання ренію, навіть у

меншій концентрації порівняно зі сріблом, дещо знижувало значення граничних струмів.

Порівняння електролітів із однаковою концентрацією срібла, але з п'ятикратно вищим вмістом ренію (крива 5 порівняно з кривою 2), показало подальше зниження граничного струму. За незмінного співвідношення $[Ag^+]:[ReO_4^-] = 10:1$, але при п'ятикратному розведенні (крива 4 порівняно з кривою 2), також відмічалось істотне зменшення граничних струмів. Ванна #3, яка містила срібла у 25 разів менше, ніж початкова ванна #2, демонструвала найменші значення граничного струму серед усіх досліджених розчинів. На кривих 4 і 5 чітко виокремлювалися дві ділянки граничного струму, тоді як на інших вони були виражені слабше.

Вольтамперограми у напівлогарифмічних координатах використовували для розрахунку кінетичних характеристик — видимих коефіцієнтів перенесення та густини струму обміну — за різних температур. Додавання солі NH_4ReO_4 до БФК-електроліту знижувало значення струму обміну, що призводило до зменшення ефективної густини струму. Видимий коефіцієнт перенесення для ванни #2 становив $0,170 \pm 0,005$, що вказує на мінімальний вплив електричного поля електрода (енергії подвійного шару) на енергію активації [125]. Формальний струм обміну зростав майже вдесятеро при підвищенні температури з 20 до 40 °С. Енергія активації, розрахована за залежністю струму обміну від оберненої температури, становила $65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для ванни #2, що близько відповідає значенню $65,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, отриманому для електровідновлення срібла з БФК-електроліту без перренату амонію (ванна #1).

Типові потенціодинамічні вольтамперограми, отримані за різних швидкостей розгортки потенціалу, наведено на Рис. 3.2. На нестационарних кривих спостерігається пікове значення струму, яке зростає зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу. Потенціал цього піка залишається практично сталим і становить близько $-0,65 \text{ В}$ відносно електрода порівняння $Ag/AgCl$.

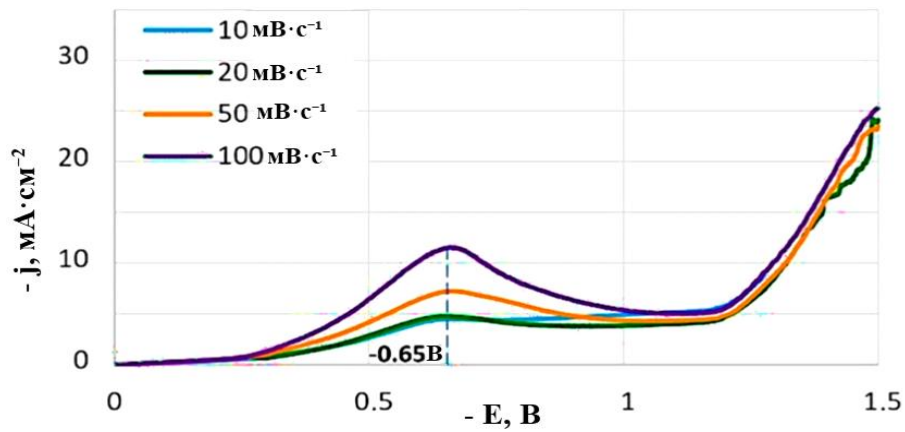


Рис. 3.2. Потенціодинамічні катодні криві, отримані при температурі 20 °С з ванни #4. Потенціали наведені відносно хлорид-срібного електрода порівняння (Ag/AgCl).

При повільніших стадіях переносу заряду концентрація деполаризатора на поверхні електрода визначається константою швидкості. При застосуванні розгортки потенціалу швидкість розгортки також впливає на цю концентрацію. На Рис. 3.3а показано, що залежність між висотою піку катодного струму та квадратним коренем зі швидкості розгортки потенціалу (при 20 °С) загалом є лінійною. Однак при низьких швидкостях розгортки спостерігаються відхилення від лінійності, що можна пояснити впливом природної конвекції.

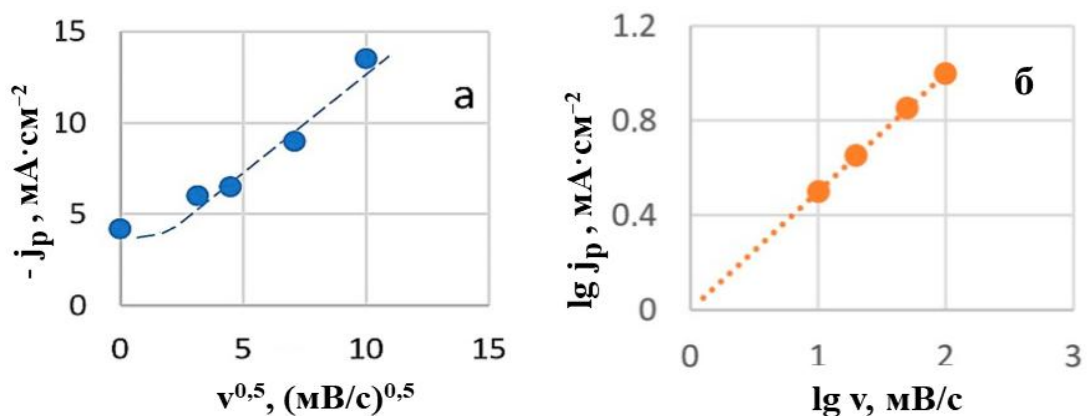


Рис. 3.3. Залежність струму піку як функція квадратного кореня зі швидкості розгортки (а), та логарифмічна залежність (б) від швидкості розгортки потенціалу.

Це свідчить про те, що дифузійний процес є незворотним і вказує, що електроактивний комплекс, ймовірно, відновлюється з адсорбованого стану за цих умов. Проте, коли залежність пікового струму від швидкості розгортки подано в логарифмічних координатах (Рис. 3.3б), обчислене значення нахилу дорівнює 0,5. Така залежність є типовою для процесів, $(I_{gp}/I_{gv})_{t,c}$ обмежених швидкістю перенесення заряду, дифузією та кінетикою хімічної реакції (змішана кінетика). Це виключає електрокаталітичні процеси та процеси, ускладнені адсорбцією.

3.1.3. Вплив поверхнево-активних речовин на електродний процес

Досліджено вплив органічних нітратних поверхнево-активних добавок — моноетаноламіну (МЕА) та триетаноламіну (ТЕА). Хоча використання цих сполук у ваннах для формування функціональних покриттів Ag–W (або оксидів вольфраму) та Ag–Re (або оксидів ренію) згадується в літературі [19, 20, 46, 47], їхній вплив безпосередньо на електродний процес раніше не було детально розглянуто.

Під час розроблення оптимального складу БФК-електролітів сріблення вивчали різні добавки: етилендіамін, гліцин, метиламін, етиламін, диметиламін, дициклогексиламін, ЕДТА, KNO_3 , NH_4NO_3 , $K_4P_2O_7$ та інші. Було встановлено, що етилендіамін і нітрати є найперспективнішими для інтенсифікації анодних процесів [1]. Однак вплив МЕА та ТЕА не було досліджено, що й стало предметом цього дослідження.

Було виявлено помітну різницю у впливі цих поверхнево-активних добавок на електродний процес. На Рис. 3.4 а,б наведено поляризаційні криві співосадження срібла та ренію в розчинах із поверхнево-активними речовинами. Цифри біля кривих відповідають зростанню кількості введених добавок. Встановлено, що збільшення концентрації МЕА спричиняє підвищення максимальних струмів розряду електроактивних іонів (Рис. 3.4б), тоді як додавання ТЕА призводить до зменшення струмів (Рис. 3.4а).

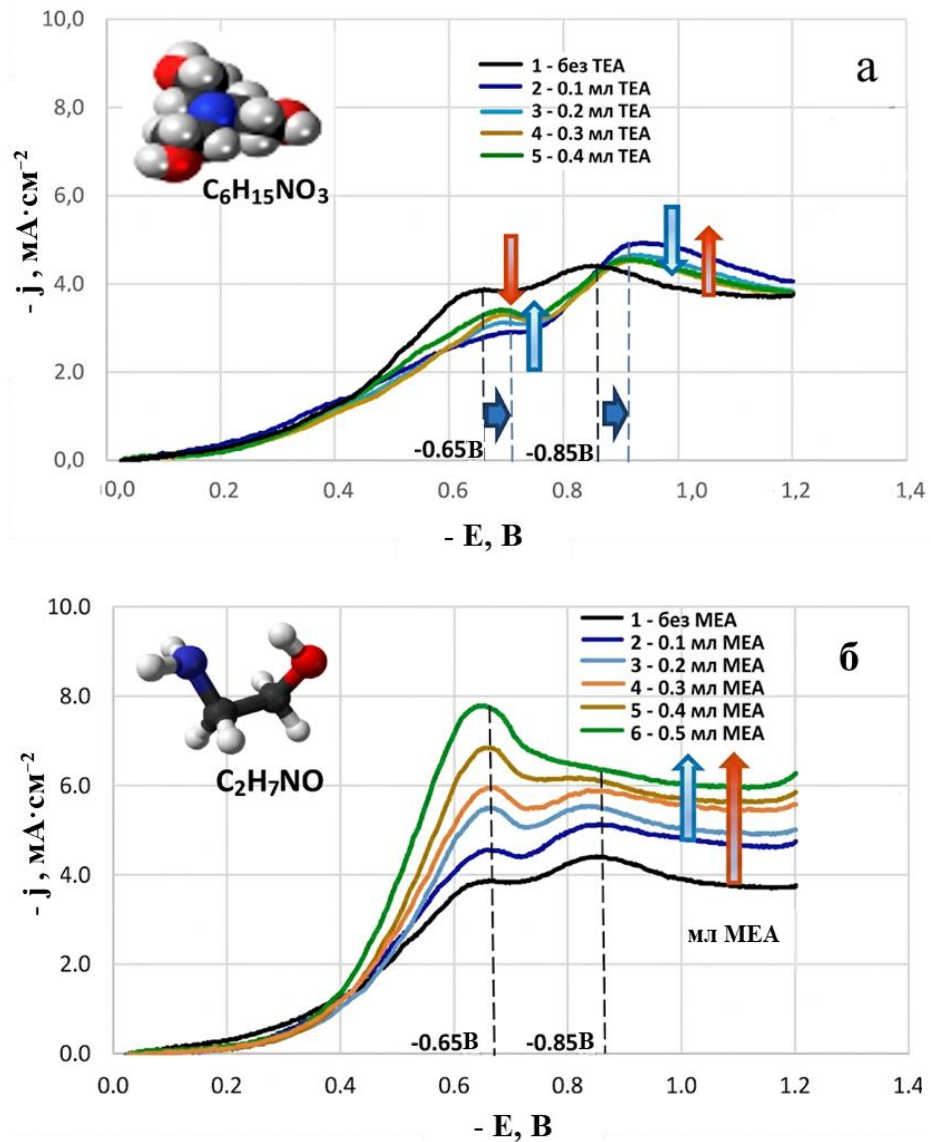


Рис. 3.4. Потенціодинамічні катодні криві в діціаноаргентат–перренатних електролітах сріблення з добавками ТЕА (а) та МЕА (б). Температура — 50 °С. Швидкість розгортки потенціалу — 100 мВ·с⁻¹.

Хоча рівноважний потенціал у цих електролітах залишався незмінним, у розчинах із добавкою ТЕА спостерігалось зміщення потенціалів пікових струмів. Для першого та другого піків потенціал зсунувся на 50 мВ у бік більш негативних значень (Рис. 3.4а). Крім того, значення першого граничного струму для всіх досліджених концентрацій ТЕА були нижчими, ніж у розчині аналогічного складу без добавок (ванна #5). Із підвищенням концентрації ТЕА перші граничні струми дещо зростали. Для другого пікового струму значення

були вищими, ніж у ванні #5, однак із подальшим збільшенням концентрації ТЕА вони дещо знижувалися.

Таке гальмування електродного процесу триетаноламіном може бути зумовлене його можливою адсорбцією на поверхні покриття, що призводить до блокування активних центрів і ускладнює відновлення електроактивних діціаноаргентат-іонів унаслідок конкурентної адсорбції.

Після додавання МЕА спостерігалось істотне зростання першого пікового струму, пропорційне концентрації МЕА. На початковому етапі другі пікові струми також дещо збільшувалися, перш ніж другий пік граничного струму вирівнювався (Рис. 3.46). Для всіх досліджених концентрацій криві розташовувалися вище, ніж поляризаційна крива, отримана для ванни #5.

В електролітичному розчині МЕА може виступати як додатковий ліганд. Оскільки первинна лігандна група $[\text{CN}]^-$ вже зв'язана, ліганди МЕА^+ допомагають запобігати пасивації срібних анодів шляхом утворення проміжного комплексу срібла(I) з моноетаноламіном ($[\text{Ag}(\text{МЕА})]^+$, $pK_1 = 3,1$; $[\text{Ag}(\text{МЕА})_2]^+$, $pK_2 = 3,5$ [126]), а далі формується більш стійкий трикомплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $pK = 21,1$ [1, 7] у розчині. Активування електродного процесу під дією МЕА, ймовірно, пов'язане з його здатністю до комплексоутворення зі сріблом, що може призводити до утворення полікомплексної сполуки срібла.

Таку поведінку поверхнево-активних добавок у розробленому діціаноаргентат–перренатному електроліті можна використати для створення різних типів покриттів. Рекомендовано застосовувати МЕА як поверхнево-активну речовину в діціаноаргентат–перренатному електроліті завдяки його властивостям активатора процесу. У ваннах із ТЕА можуть утворюватися покриття, подібні до срібної матриці з ренієм, легованим у десятих частках масового відсотка. Для подальших досліджень електроосадження срібло–ренієвих покриттів було обрано максимальні концентрації МЕА та ТЕА. У наступних розділах подано результати щодо складу, структури, морфології та властивостей отриманих покриттів.

3.2. Електроосадження покриттів Ag–Re: вплив параметрів електролізу на склад і морфологію

3.2.1. Залежність від густини струму та гідродинамічного режиму

Результати ЕДРС аналізу зразків, отриманих із ванни, збагаченої сріблом (ванна #2; співвідношення $[Ag^+]:[ReO_4^-] = 10:1$), показали, що отримані покриття містять до кількох масових відсотків ренію. Збільшення густини струму осадження з 3 до $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ призводило до зменшення вмісту ренію в покритті (Рис. 3.5а). Така тенденція спостерігалася для зразків, осаджених за різних температур (від 20 до 60 °C), незалежно від перемішування (Рис. 3.5б). Найвищий вміст ренію в осаді — 1,35 мас.% — досягався при електроосадженні за густини струму $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ за кімнатної температури без перемішування.

Було встановлено, що вміст кисню в більшості зразків приблизно утричі перевищував вміст ренію, що свідчить про те, що реній у покриттях перебуває переважно у формі оксидів ReO_x . Це вказує на можливість утворення композиційних покриттів типу «оксиди срібло–реній», хоча для остаточного підтвердження цього явища необхідні додаткові дослідження.

Вихід за струмом зменшувався зі зростанням густини струму осадження. До $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ефективність залишалася відносно сталою, але за вищих густин струму знижувалася майже вдвічі, після чого стабілізувалася (Рис. 3.5в).

Згідно з попередніми дослідженнями [1], діапазон умов для стабільного отримання функціональних покриттів заданого складу має відповідати режиму змішаної електрохімічної кінетики та реалізується при потенціалах, що відповідають половині області граничного струму.

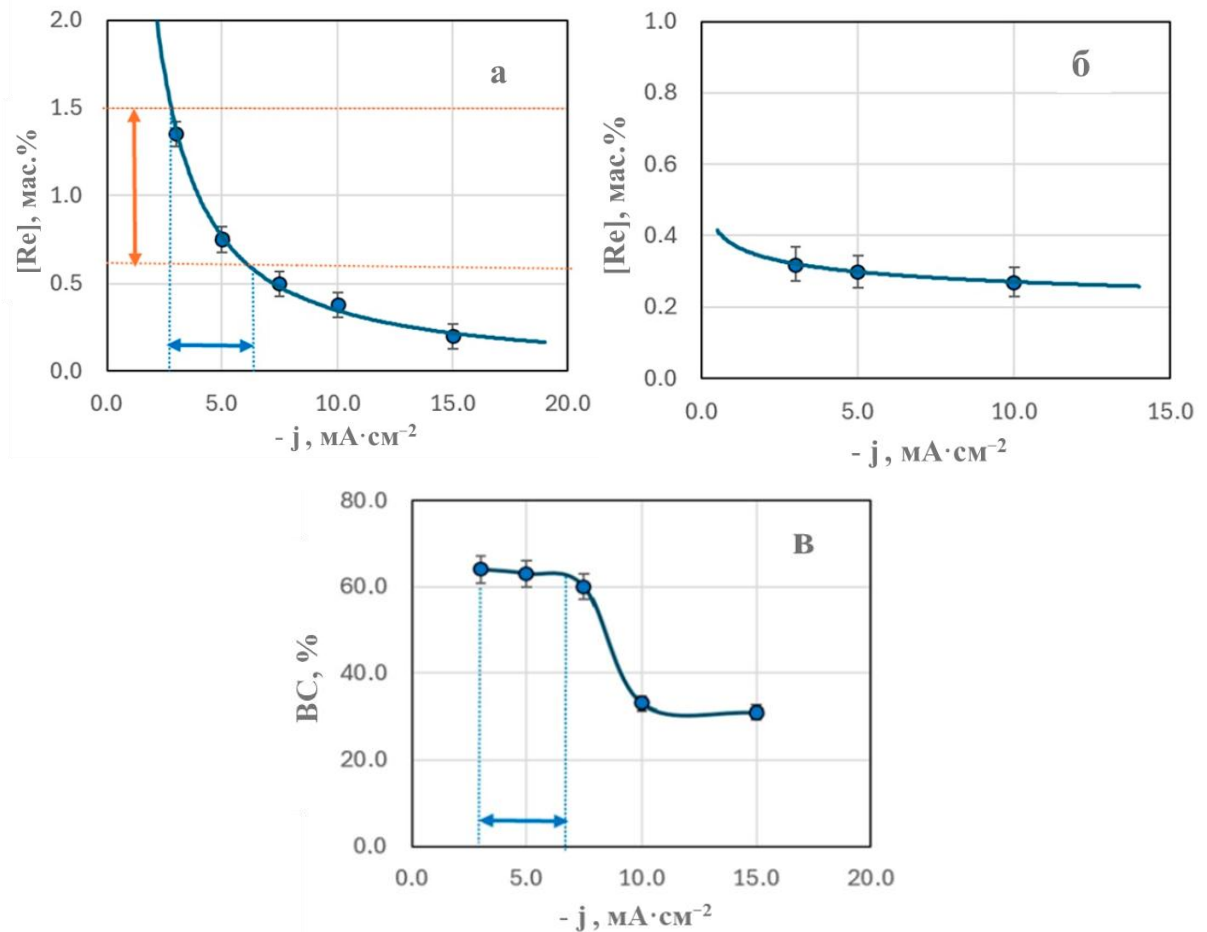


Рис. 3.5. Масова частка ренію в осаді (а, б) та вихід за струмом (в) залежно від густини струму осадження. Температура електролізу: 20 °С (а, б); 60 °С (в).

Аналіз вольтамперометричної поляризаційної кривої (ванна #2) дав змогу визначити відповідний діапазон робочих густин струму для досліджуваної системи (Рис. 3.1). За температури 20 °С цей діапазон становив 2,5–6 МА·см⁻² (позначено на Рис. 3.5а). Експериментально встановлено, що осад, синтезований за цих умов, містять строго 0,7–1,5 мас.% Re. Такі покриття становлять значний практичний інтерес, оскільки електроосаджені срібні сплави залишаються слабологованими (до 12 мас.% Re), зберігаючи низький питомий опір срібної матриці. Вони можуть бути перспективними для заміни електричних контактів, отриманих методом порошкової металургії [41], та здатні працювати у широкому температурному діапазоні (від -196 °С до +250 °С) без втрати властивостей. Отже, ці умови електрохімічного синтезу є

технологічно оптимальними, тому їх можна визначити як «діапазон функціонального електроосадження».

Отримані покриття мали сталий сріблясто-білий блиск і дрібнокристалічну структуру без підпалів чи плям у всьому діапазоні густин струму $3\text{--}15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Вони були щільними, рівномірно структурованими й однорідними. За нижчих густин струму ($3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) і кімнатної температури покриття Ag–Re характеризувалося однорідною, щільно упакованою та дрібнозернистою структурою (Рис. 3.6а).

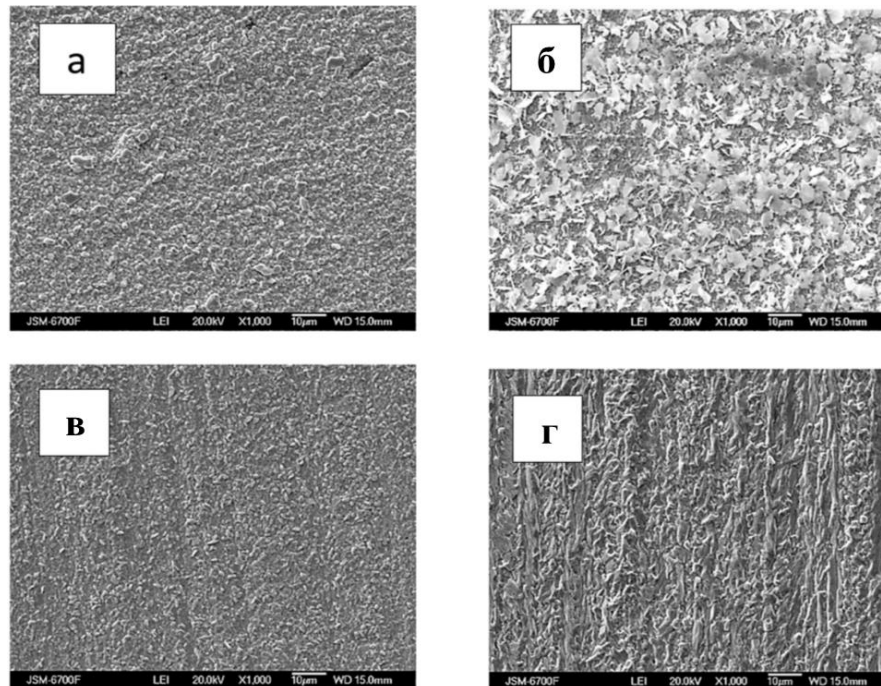


Рис. 3.6. Зображення СЕМ зразків, отриманих із ванни #2 за різних густин струму, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: 3 — (а, в); 15 — (б, г); та температур, $^{\circ}\text{C}$: 20 — (а); 60 — (б–г); без перемішування (а, г) і з перемішуванням (б, в). Товщина покриттів становить 2–2,5 мкм.

Тонкошарові покриття Ag–Re мали рівномірний сріблясто-білий колір, дрібнокристалічну структуру та матову поверхню. Покриття добре адгезували до мідної підкладки. Під час аналізу морфології поверхні методом СЕМ було встановлено, що більшість осадів точно відтворюють мікрорельєф мідної основи.

Хімічний аналіз показав, що, незважаючи на невелику товщину покриттів, осади майже повністю вкривали поверхню підкладки. Густина струму осадження відіграла роль, порівнянну з перемішуванням, у формуванні морфології поверхні. Наприклад, за температури 60 °С морфологія покриттів, отриманих при густині струму 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ з перемішуванням, була подібною до морфології осадів, сформованих за тієї ж густини струму у ванні без перемішування (Рис. 3.6 а,г).

Поверхнева морфологія покриттів Ag–Re, отриманих за різних густин струму та за умов інтенсифікації процесу (перемішування та підвищення температури до 60 °С), змінювалася незначно при варіюванні густини струму осадження в межах 3–15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Рис. 3.6 б,в). Водночас зовнішній вигляд покриттів, осаджених за вищої густини струму (15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), дещо відрізнявся від інших.

3.2.2. Вплив температури електроліту

Порівняння вмісту ренію в осадах, отриманих за сталої густини струму в електроліті зі співвідношенням $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-] = 10:1$ без примусового перемішування, але за різних температур (від 20 до 60 °С), показало тенденцію до зменшення вмісту ренію зі зростанням температури (Рис. 3.7а).

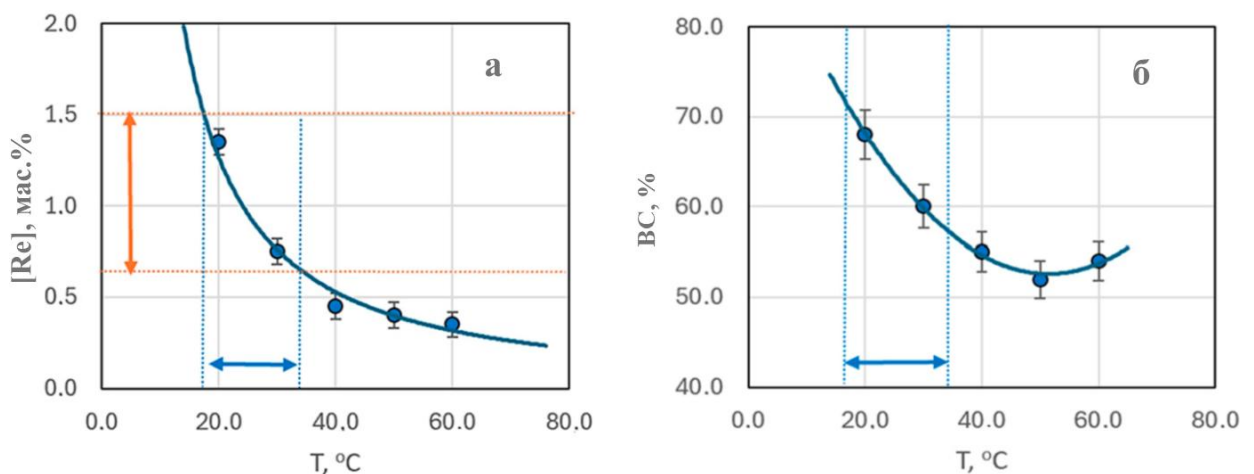


Рис. 3.7. Масова частка ренію в осаді (а) та вихід за струмом (б) залежно від температури осадження. Зразки отримані з ванни #2 за густини струму 3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ без перемішування.

Зменшення вмісту ренію найпомітніше, коли температура електролізу підвищується з 20 до 30 °С адже воно знижується майже утричі. Надалі зменшення вмісту ренію відбувається більш поступово, без суттєвих змін у температурному діапазоні 40–60 °С (Рис. 3.7а). Цікаво, що вихід за струмом демонструє мінімум при 50 °С, після чого знову зростає (Рис. 3.7б). СЕМ зображення поверхонь покриттів, отриманих при 50 °С (Рис. 3.6б), відрізняються від покриттів, сформованих за інших температур.

На Рис. 3.7а визначено оптимальний температурний діапазон (19–33 °С) для отримання покриттів із вмістом ренію в «технологічно оптимальному» інтервалі 0,7–1,5 мас. %.

3.2.3. Залежність від співвідношення компонентів електроліту

Співвідношення іонів срібла та ренію в розчині суттєво впливає на структуру й морфологію покриттів Ag–Re. Рис. 3.8 а,б демонструє, що осад з ванн із більшим вмістом ренієвих іонів є більш щільно упакованими. На відміну від білих матових покриттів, утворених у розчинах із переважанням срібла, де спостерігаються розсіяні кристали подібного розміру, покриття з ванн, збагачених ренієм, мають більш «металічний» блиск і гладку поверхню. Водночас склад осаду та структура покриття залишаються чутливими до таких факторів, як густина струму осадження та температура.

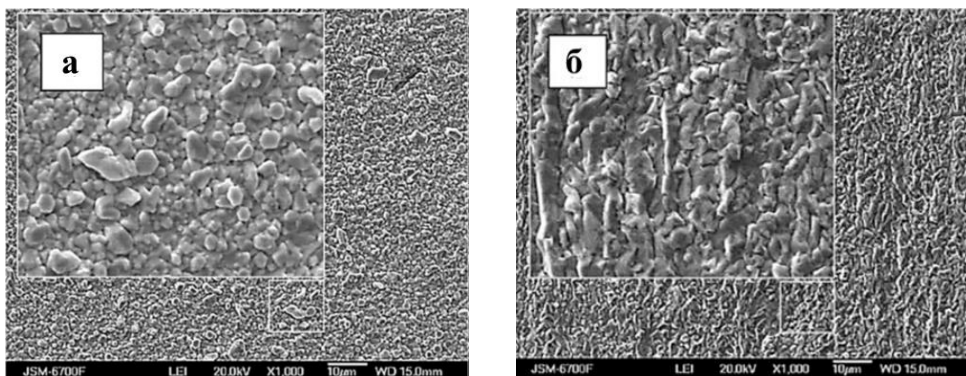


Рис. 3.8. Зображення СЕМ зразків, отриманих із ванн зі співвідношенням $[Ag^+]:[ReO_4^-]$: 10:1 (а) та 1:5 (б). Густина струму осадження — $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, температура — 20 °С.

Слід відзначити, що морфологія осадів, отриманих із ванн, збагачених ренієм, відрізняється від осадів із ванн, збагачених сріблом. Аналіз картування СЕМ-ЕДРС (Рис. 3.9) показав рівномірний розподіл елементів у зразках, осаджених із розчинів зі співвідношенням $[Ag^+]:[ReO_4^-] = 10:1$ (ванна #2), тоді як для зразків, отриманих із ванни з найвищим вмістом ренію ($[Ag^+]:[ReO_4^-] = 1:10$, ванна #10), розподіл елементів був нерівномірним. Це чітко видно з гістограм розподілу елементів на відповідних ділянках зображення.

Покриття, отримані з ванни, збагаченої ренієм (ванна #10), містили ділянки, де осаджувалося дендритне срібло, а також безладні великі макрокристали (до 85 мкм), що видно з розподілу елементів, який складається переважно з ренію та кисню в оксидній фазі. Це вказує, що покриття Ag–Re із вмістом ренію понад 10 мас.% можуть бути композиціями з оксидів срібла та ренію. Згідно з аналізом ЕДРС у точках макрокристалів, співвідношення атомних часток ренію та кисню не дозволяє однозначно встановити стехіометричний склад оксидної фази.

3.2.4. Вплив поверхнево-активних добавок

На основі вольтамперометричних досліджень для подальшого аналізу були обрані ванни з підвищеним вмістом етаноламінових добавок. Для оцінки впливу моноетаноламіну та триетаноламіну на склад і морфологію осадів проводили електроосадження зі співвідношенням срібла до ренію 2:1 (ванна #5), додаючи $1,65 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ МЕА (ванна #6) та $0,6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ТЕА (ванна #7).

Аналіз ЕДРС показав, що у ванні #6 (з МЕА) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ максимальний вміст ренію в покритті становив 0,568 мас.%, тоді як у ванні #7 (з ТЕА) за тих самих умов — від 0,17 до 0,485 мас.%. Ці значення були нижчими, ніж у ваннах без добавок. Чіткої залежності між вмістом ренію, складом покриття та густинами струму не виявлено. Вихід за струмом залишався стабільно високим до густини $7,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, після чого знижувався до 66% за вищих густин струму (Рис. 3.10). Така ж тенденція спостерігалася і для ванн із МЕА, і з ТЕА.

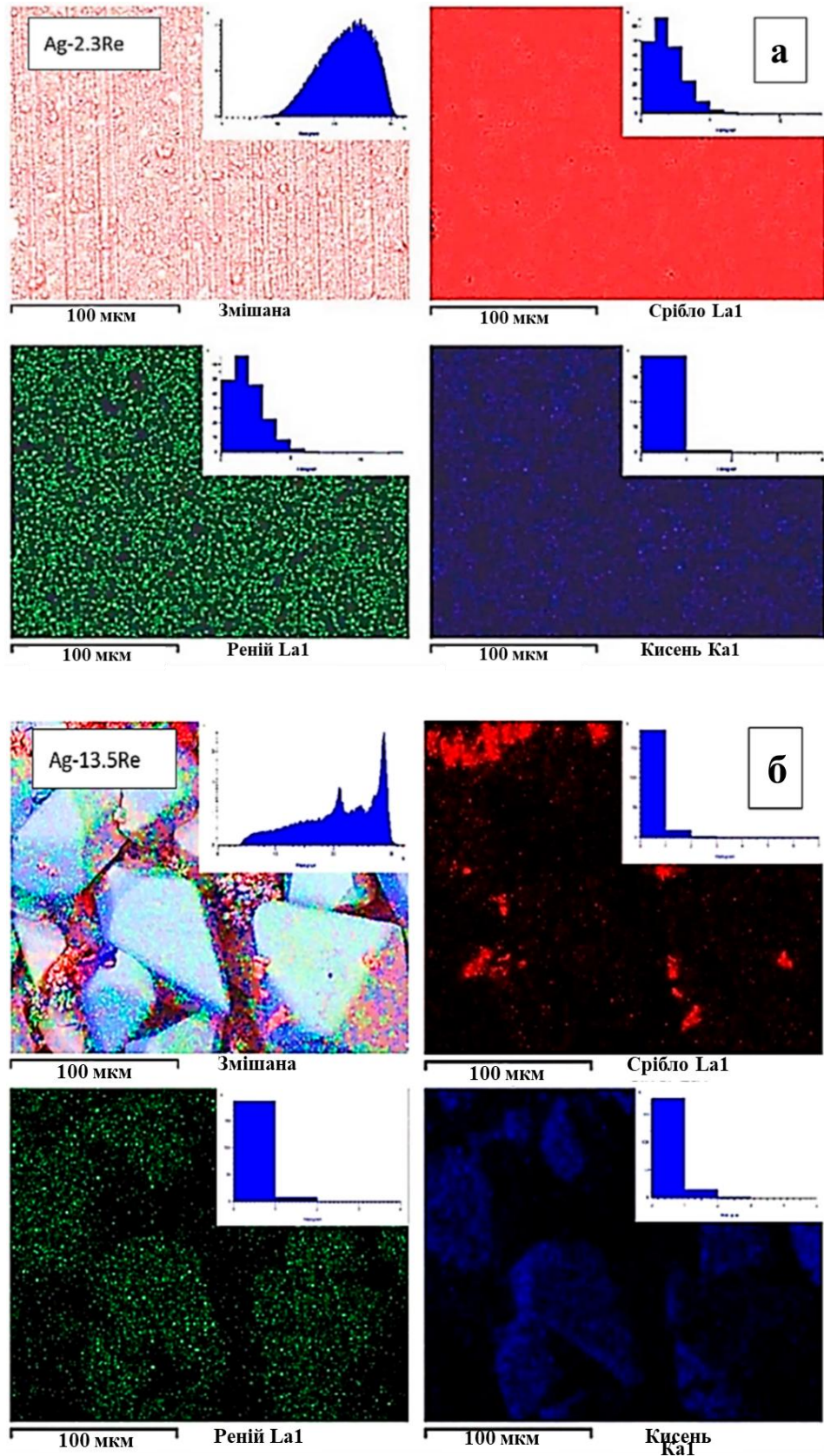


Рис. 3.9. Зображення SEM відповідні елементні карти розподілу Ag, Re та O для зразків Ag-2,3Re (а) і Ag-13,5Re (б).

Незначне зменшення вмісту ренію в осадах із розчинів із однаковою концентрацією срібла, але з п'ятикратно вищим вмістом перренату, може частково пояснюватися підвищенням рН електролітів у присутності етаноламінових добавок. Значення рН зросло із 7,02 у ванні #5 до 8,85 у ванні #6 (з МЕА), і 8,34 у ванні #7 (з ТЕА), як наведено в таблиці 2.2.

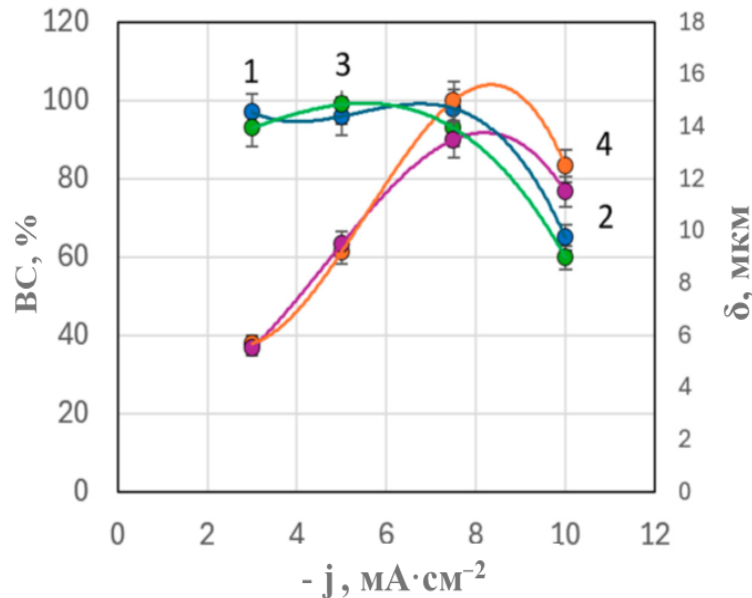


Рис. 3.10. Залежності виходу за струмом (криві 1, 3) і товщини покриття (криві 2, 4) від густини струму осадження в присутності ТЕА (криві 1, 2) та МЕА (криві 3, 4).

У ваннах із додаванням етаноламінів вдалося отримати покриття товщиною від 5,0 до 13,7 мкм. Осади, сформовані за нижчих густин струму, мали сріблясто-білий колір і високу якість, тоді як при густинах струму понад 10 mA·cm⁻² спостерігався дендритний ріст.

Рис. 3.11 а–з демонструє вплив густини струму осадження на морфологію покриттів Ag–Re, отриманих із діціаноаргентат–перренатного електроліту срібла з триетаноламіном і моноетаноламіном як поверхнево-активними добавками.

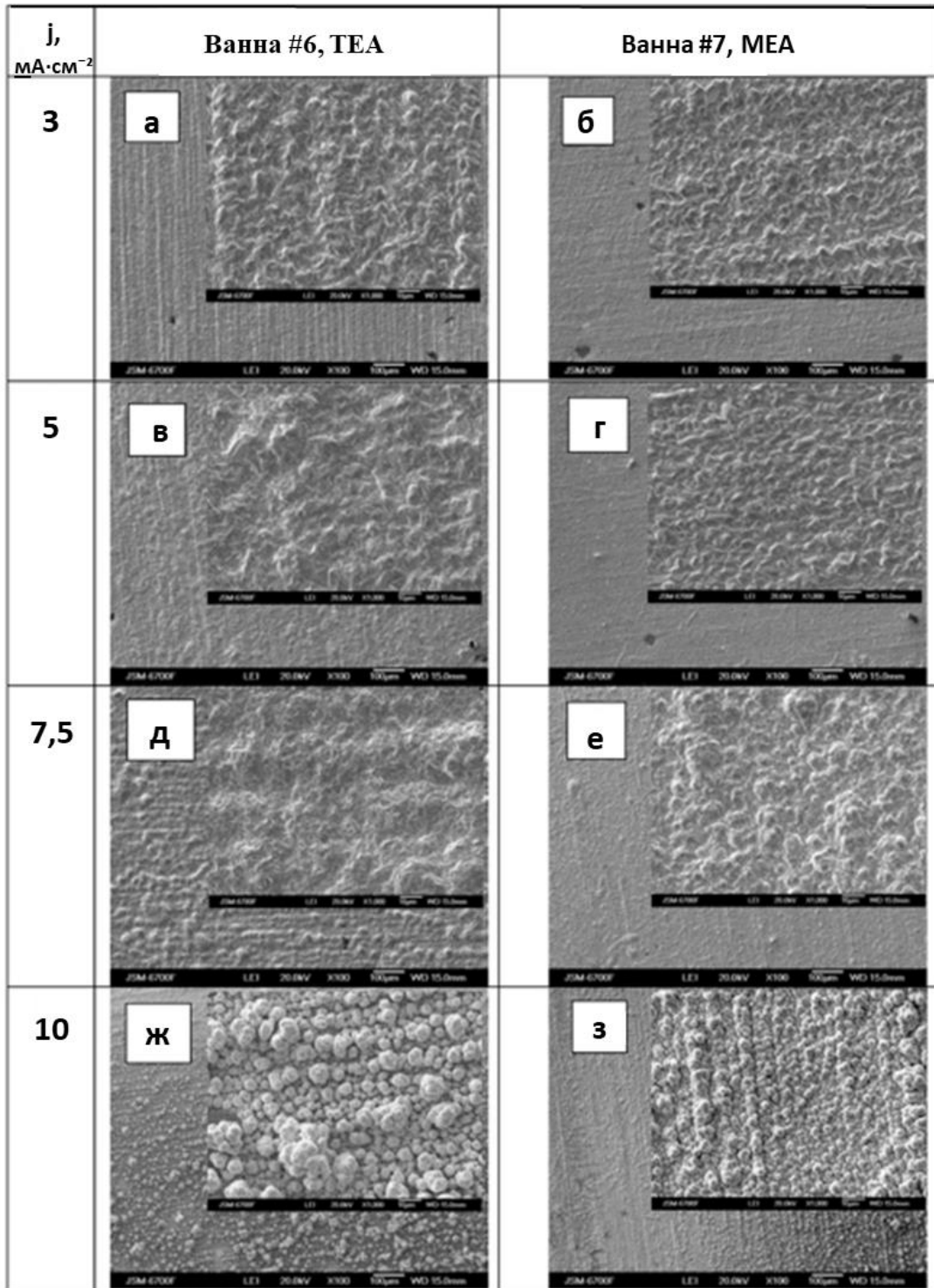


Рис. 3.11. Зображення СЕМ зразків, отриманих із діціаноаргентат-перренатного електроліту ($\text{KAg}(\text{CN})_2$ —0,11 М; KReO_4 —0,055 М) з добавками 0,06 моль·л⁻¹ триетаноламіну (а, в, д, ж) та 0,165 моль·л⁻¹ моноетаноламіну (б, г, е, з) за густини струму, mA·cm⁻²: 3 (а, б); 5 (в, г); 7,5 (д, е); 10 (ж, з). Температура — 50 °С.

Рис. 3.11 показує, що за низьких густин струму осадження морфологія покриттів, отриманих із ванн із добавками ТЕА та МЕА, відрізнялася незначно. Осади з МЕА мали більш щільно упаковану структуру. Проте зі збільшенням густини струму осадження від $7,5$ до $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ усі покриття, незалежно від типу етаноламінової добавки набували чітко вираженої глобулярної структури (Рис. 3.11 ж,з). Розмір глобул за інших однакових умов був більшим у разі використання ТЕА, ніж МЕА. Покриття, отримані з МЕА, мали більш текстуровану поверхню. Існує суттєва різниця в морфології осадів, сформованих за однакової температури ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) у ваннах без та з етаноламіновими добавками (Рис. 3.11). Покриття Ag–Re, осаджені при густині струму $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ із ванни #5, яка мала такий самий склад, але без добавок (Рис. 3.8б), характеризувалися дрібнозернистою структурою.

Виходячи з результатів вольтамперометричних досліджень, для подальшого електроосадження були обрані ванни з вищою концентрацією етаноламінових добавок (ванни #6 і #7).

3.3. Рентгенофазовий аналіз

Для аналізу структури покриттів, отриманих під час співосадження срібла з ренієм, було електроосаджено зразки Ag–Re із підвищеним вмістом ренію ($>1,5 \text{ мас.}\%$). Осадження проводили з діціаноаргентат–перренатних ванн із вмістом ренію, що перевищував концентрацію срібла до десяти разів (у ширшому діапазоні співвідношень іонів металів).

Структурний аналіз фаз і інших параметрів електроосаджених срібло–ренієвих покриттів, а також їх порівняння з електроосадженим сріблом виконували за допомогою рентгенофазового аналізу, результати якого наведено на Рис. 3.12. Дифрактограми були отримані для покриттів, осаджених за густини струму $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ і температури $18 \text{ }^\circ\text{C}$ із ванн #1, 2, 8 та #10, дані про які наведено в таблиці 3.1.

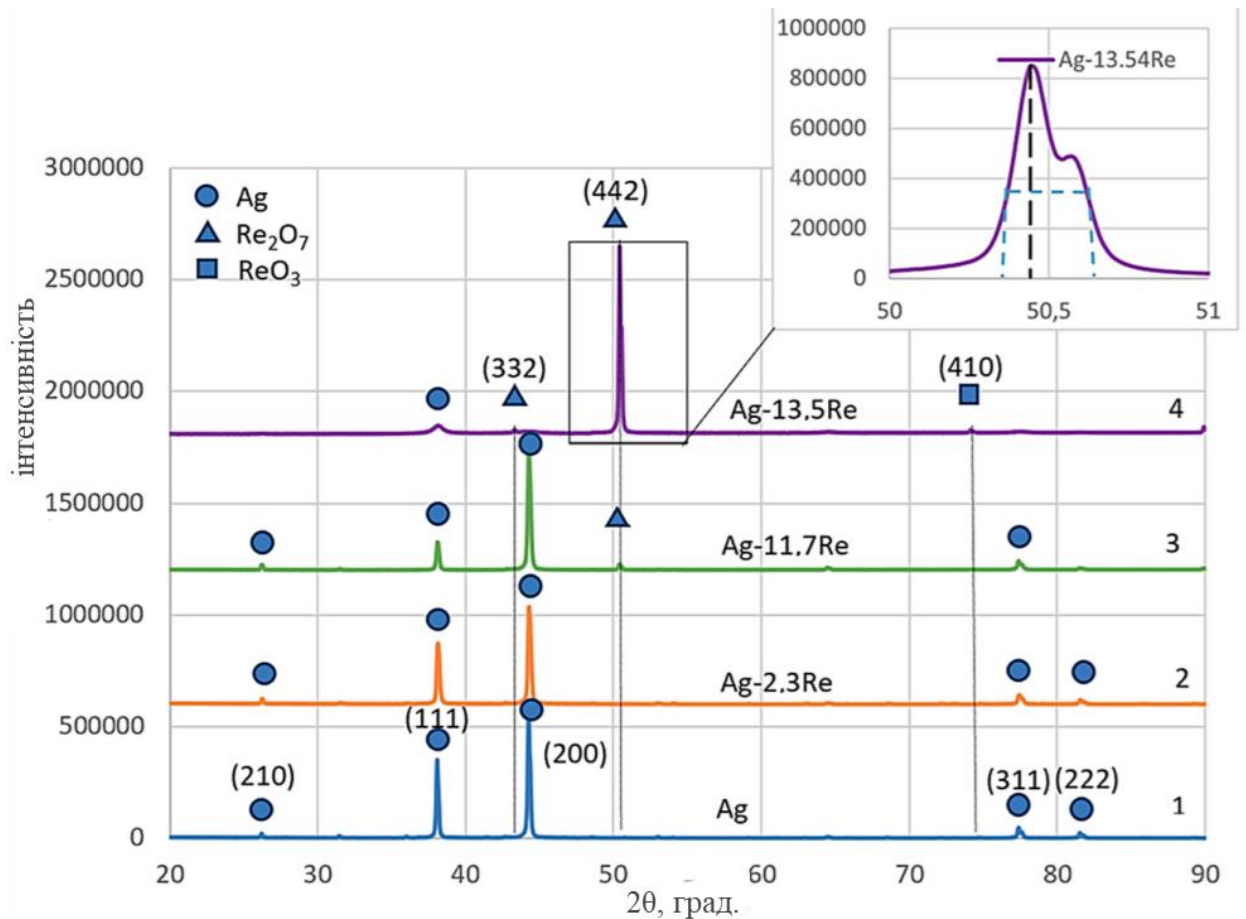


Рис. 3.12. Рентгенівські спектри електроосадженого срібла та покриттів срібло–реній, осаджених із ванн із різним співвідношенням $[Ag^+]:[ReO_4^-]$: 10:1 — 2; 1,15:1 — 3; 1:10 — 4.

Отримані покриття срібло–реній, так само як і срібло, є полікристалічними. Кристалічну структуру електроосаджених сплавів Ag та Ag–Re вивчали для зразків Ag–2,3Re і Ag–11,7Re. Піки на дифрактограмах за кутами $38,12^\circ$, $44,28^\circ$, $77,47^\circ$ і $81,53^\circ$ відповідають кристалографічним площинам срібла (210), (111), (200), (311) та (222) відповідно (Рис. 3.12, криві 1–3). Індеси Міллера у дифракційній картині були визначені для кожного піка на основі даних картотеки *JCPDS № 00-004-0783*. Співвідношення інтенсивностей відбиттів (I_{hkl}) залежать від умов осадження й наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. – Інтенсивності дифракційних піків у рентгенограмах електроосадженого срібла та покриттів срібло–реній.

Зразок	$I_{(111)}$	$I_{(200)}$	$I_{(311)}$	$I_{(222)}$
Ag	55	100	3	0,6
Ag–2,3Re	62	100	2	0,7
Ag–11,7Re	19,5	100	4	0,9
Ag–13,5Re	100	~0	~0	~0

Раніше було встановлено [127], що осадки срібла, отримані з БФК-електролітів, мають усі можливі текстури, подібні до металургійного срібла, за винятком текстури (220). Для електроосадженого срібла переважають площини (111) та (200). Примітно, що інтенсивність піку, який відповідає площині (200), вища, ніж (111). Це є типовим для електроосадженого срібла з ванн, що містять $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Інтенсивність інших піків, які відповідають площинам (311), (222) та (210), є незначною.

Отримані покриття характеризуються розтягнутою ґраткою (на відміну від металургійного срібла [127]) із підвищеним параметром ґратки a_0 — від 4,077 Å для БФК-електроліту до 4,096 Å для сплавів Ag–Re, незалежно від переважання площин щільного пакування (200) і (111) (Таблиця 3.3). Ймовірно, різниця у значеннях a_0 визначає відмінності у властивостях отриманих осадів.

Для покриттів Ag–11,7Re і особливо Ag–13,5Re були зафіксовані піки при 43,48°; 50,46° та 73,68°, які віднесено до кристалографічних площин Re_2O_7 — (332) і (442) відповідно (*JCPDS № 04-007-0368*). Для зразка Ag–13,5Re також спостерігається пік при 73,68°, що відповідає площині (410) кристала ReO_3 (*JCPDS № 04-007-2352*) (Рис. 3.12 криві 3, 4).

Це узгоджується з результатами дослідження [49], у якому встановлено, що підвищення концентрації перренат-іонів у ваннах сприяє утворенню оксидів ренію. Водночас, з огляду на поетапний механізм процесу електровідновлення, не можна виключати утворення проміжної сполуки — оксиду срібло-ренію (VI), наприклад Ag_xReO_3 . Крім того, враховуючи, що

рентгенофазовий аналіз зразків проводився через кілька тижнів після електроосадження, можлива наявність фаз, які відповідають бронзоподібним сполукам типу H_xReO_3 .

Таблиця 3.3. – Параметр ґратки (a_0) та міжплощинна відстань (d_{hkl}) для електроосадженого срібла та покриттів срібло–реній, отриманих із різних розчинів.

Площина	Параметр	Ванна #1	Ванна #2	Ванна #9	Ванна #10
			[Ag ⁺]:[ReO ₄ ⁻] = 10:1	[Ag ⁺]:[ReO ₄ ⁻] = 1:1,5	[Ag ⁺]:[ReO ₄ ⁻] = 1:10
-111	θ , град.	19,07	19,06	19,06	–
	d_{hkl} , Å	2,3567	2,3579	2,3579	–
	a_0 , Å	4,0770	4,0791	4,0791	–
-200	θ , град.	22,1600	22,1500	22,1400	–
	d_{hkl} , Å	2,0413	2,0422	2,0431	–
	a_0 , Å	4,0826	4,0844	4,0862	–
-311	θ , град.	38,7200	38,7400	38,7400	–
	d_{hkl} , Å	1,2309	1,2318	1,2318	–
	a_0 , Å	4,0824	4,0853	4,0853	–
-222	θ , град.	40,6200	40,6200	40,6200	–
	d_{hkl} , Å	1,1827	1,1827	1,1824	–
	a_0 , Å	4,0969	4,0969	4,0959	–
-442	θ , град.	–	–	–	25,2200
	d_{hkl} , Å	–	–	–	1,8071
	a_0 , Å	–	–	–	3,3202
-332	θ , град.	–	–	–	21,6600
	d_{hkl} , Å	–	–	–	2,0861
	a_0 , Å	–	–	–	2,2484

У роботі [128] описано структурні перетворення оксиду ReO_3 та характерні дифракційні патерни для порошку ReO_3 , зареєстровані через різні проміжки часу після синтезу. Додаткові піки, зафіксовані в аналогічних спектрах (із близькими значеннями 2θ), автори віднесли до утворення сполук H_xReO_3 у процесі зберігання. Тому це питання потребує подальших поглиблених досліджень.

Розрахунок розміру кристалітів проводили за рівнянням Шеррера (2.8). Середні значення розміру кристалітів для електроосадженого срібла та покриттів срібло–реній наведені на Рис. 3.13. Згідно з отриманими даними, осадки мають нанокристалічну структуру.

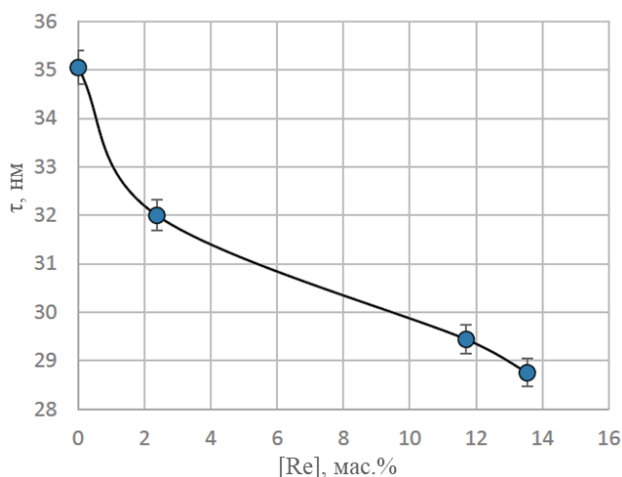


Рис. 3.13. Середній розмір кристалітів електроосадженого срібла та покриттів срібло–реній залежно від вмісту ренію в осаді.

Додавання ренію до срібного БФК-електроліту в кількості 3–30 г·л⁻¹ призводить до подрібнення осаду та зменшення розміру кристалітів з 35,05 до 28,75 нм за густини струму 3 мА·см⁻². Ймовірно, це зменшення пов'язане з адсорбцією частинок, що перешкоджають росту зерен.

3.4. Характеристика мікротвердості, адгезії та пористості покриттів

Мікротвердість отриманих покриттів Ag–Re залежить від густини струму осадження та вмісту ренію в електроліті. Срібні покриття, осаджені з БФК-електроліту без ренію в діапазоні густин струму 3–15 мА·см⁻², характеризуються твердістю $74,6 \pm 9,7$ кг·мм⁻². Введення до електроліту 0.011 М KReO₄ (ванна #2) призводить до підвищення мікротвердості на 25% і більше — до $92,6 \pm 11,0$ кг·мм⁻². Електроосадження з дикіаноаргентат-перренатних ванн із вищим співвідношенням [ReO₄⁻]:[Ag⁺] супроводжується подальшим зростанням твердості. За співвідношення [ReO₄⁻]:[Ag⁺] = 1,5:1 (ванна #8) значення мікротвердості становило $107,3 \pm 16,0$ кг·мм⁻². Для ванни

з тим самим співвідношенням (ванни #9, 10) твердість досягала $116,1 \pm 19,8 \text{ кг}\cdot\text{мм}^{-2}$ (Рис. 3.14).

Похибки визначення твердості за Віккерсом не пов'язані з методикою вимірювання, а зумовлені структурною нерівномірністю покриття Ag–Re. Додавання ренію до складу покриття забезпечує вищу стабільність твердості з часом.

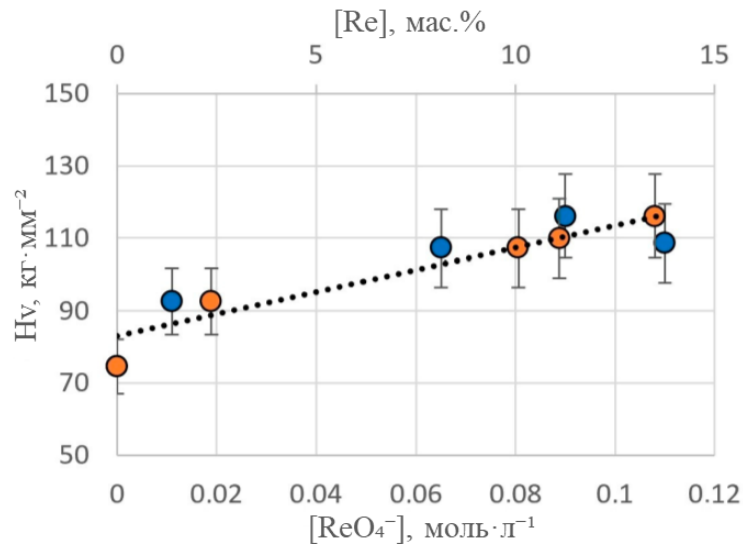


Рис. 3.14. Залежність мікротвердості покриттів Ag–Re від вмісту іонів ренію у ванні (сині точки) та масової частки ренію в осаді (помаранчеві точки).

Отримані результати добре узгоджуються з розмірами кристалітів, визначеними за даними рентгенофазового аналізу. Значення мікротвердості подано на Рис. 3.15 як функцію $\tau^{-1/2}$ (де τ — розмір кристалітів). Отримана лінійна залежність є типовою для графіків Голла—Петча, що підтверджує вирішальну роль меж зерен у формуванні механічних властивостей електроосаджених плівок. Зменшення розміру кристалітів фактично призводить до збільшення об'єму міжзеренних меж, що ускладнює рух дислокацій.

Міцність зчеплення осадів із підкладкою визначалася за допомогою методу насічок. На поверхні покриття наносили сітку 6×6 надрізів гострим лезом під прямим кутом. Після очищення ділянки від залишків наклеювали клейку стрічку, яку потім різко знімали. Адгезію оцінювали за шкалою, де “0”

відповідає 100% зчепленню, а значення від “1” (5% відшарування) до “5” (100% відшарування) відображають зниження адгезії.

Результати випробувань показали, що всі зразки мають подібну структуру насічок без помітних ознак руйнування або відшаровування на краях і перетинах, що свідчить про високу адгезію до мідної підкладки. Покриття Ag–Re із усіх досліджених ванн характеризувалися високим зчепленням (0–1 бал) навіть за підвищених густин струму. Срібні покриття з електролітів без ренію (ванна #1) мали дещо гіршу адгезію — 2–3 бали, що свідчить про позитивний вплив включення ренію на адгезійні властивості.

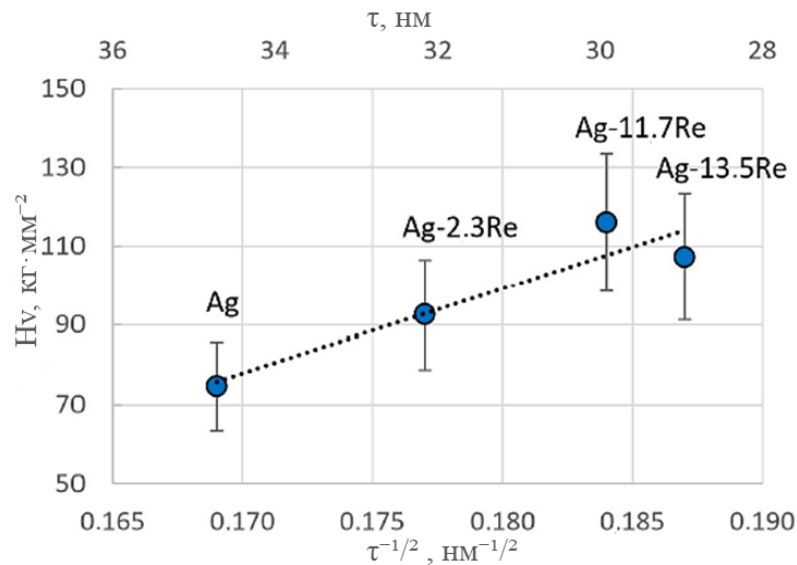


Рис. 3.15. Залежність твердості сплавів Ag–Re від квадратного кореня з розміру кристалітів, визначеного за даними рентгенофазового аналізу (залежність Голла–Петча).

Пористість (яка корелює з корозійною стійкістю) оцінювали за допомогою фільтрувального паперу, змоченого розчином (г·л⁻¹): К₃[Fe(CN)₆] — 3; NaCl — 10. Покриття Ag–Re, отримані з ванни #1 за густини струму 7,5–12,5 мА·см⁻² і товщини 6–8 мкм, були майже непористими. У ванні #2 незначна пористість (у середньому 3–5 пор·см⁻²) з’являлася лише за вищих густин струму. Ванна #3 демонструвала подібні результати. Покриття, осаджені з електролітів, що містили етаноламіни, були практично непористими, ймовірно, через заміщення солі ренію перренатом калію.

Висока корозійна стійкість була характерна для покриттів із усіх ванн. Після року зберігання на повітрі не спостерігалось змін кольору чи властивостей, що підтверджує їхню стійкість до корозії. Відсутність пор у покриттях додатково підтверджує їхні корозійностійкі характеристики.

3.5. Висновки до розділу 3

Розроблено новий диціаноаргентатно–перренатний електроліт для електроосадження сплавів Ag–Re на основі буферного борно-фосфатно-карбонатного срібного електроліту. Сріблясто-білі покриття Ag–Re товщиною 2–15 мкм, що містять від 0,15 до 13,5 мас.% Re, були отримані з ванн зі співвідношенням $[Ag^+]:[ReO_4^-]$ від 10:1 до 1:10. Підвищення густини струму від 3 до 15 $mA \cdot cm^{-2}$ призводило до зменшення вмісту ренію в осаді та зниження виходу за струмом із 98% до 66%, незалежно від температури (20–60 °C) та перемішування. Покриття, отримані з ванн, збагачених на реній, були більш металевими та блискучими.

Вольтамперометричні дослідження проводили у ваннах із різними співвідношеннями $[Ag^+]:[ReO_4^-]$ — 10:1; 2:1 та 1:5. Потенціал граничного струму на поляризаційних кривих для всіх досліджених ванн становив –0,65 В. Електроосадження відбувалося за умов змішаної кінетики, а основні кінетичні параметри процесу співосадження срібла та ренію були визначені з урахуванням температурного чинника. Розрахована енергія активації за даними обмінних струмів і зворотної температурної залежності становила 65 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Вивчено вплив добавок етаноламінів (моноетаноламіну та триетаноламіну) на процес електроосадження. ТЕА інгібував електродний процес, імовірно через адсорбцію на поверхні, тоді як МЕА, навпаки, активував процес і запобігав пасивації анода зі срібла, можливо, завдяки комплексоутворенню з іонами срібла (I) та формуванню полікомплексної сполуки. Вміст ренію в осадах із ванн без поверхнево-активних добавок був нижчим.

Рентгенофазовий аналіз показав, що отримані покриття Ag–Re мають структуру з розміром кристалітів у межах 28,75–35,05 нм. Осади, отримані з ванн, збагачених на срібло, характеризуються деформованою ґраткою (на відміну від металургійного Ag) з підвищеним параметром ґратки a_0 — від 4,077 Å для електроосажденного Ag до 4,096 Å для сплавів Ag–Re, незалежно від переважання площин щільного пакування (200). Додаткові піки, зафіксовані на дифрактограмах покриттів Ag–13,5Re, осаджених із ванн, збагачених ренієм, можуть відповідати площинам кристалів ReO_3 і Re_2O_7 . Для точнішого пояснення природи цих піків, з урахуванням можливої присутності сполук типу Ag_xReO_3 або H_xReO_3 , необхідні додаткові дослідження.

Мікротвердість покриттів Ag–13,5Re більш ніж у півтора рази перевищує твердість чистого срібла ($116,1 \pm 19,8$ проти $74,6 \pm 9,7$ кг·мм⁻²). Покриття Ag–Re відзначаються високою адгезією до мідної підкладки та практично відсутньою пористістю. Виявлено кореляцію між основними структурними параметрами осадів та їх властивостями — лінійну залежність «мікротвердість–розмір кристалітів» у координатах Голла–Петча.

Визначено «діапазон функціонального електроосадження» ($j = 2,5\text{--}6$ мА·см⁻², $t = 19\text{--}33$ °С) для покриттів Ag–Re, що містять 0,7–1,5 мас.% Re, придатних для використання як електроконтактні матеріали, які зберігають стабільні властивості в широкому температурному діапазоні (від –196 °С до +250 °С). Таким чином, розроблені склади електролітів і режими електролізу забезпечують отримання функціональних покриттів Ag–Re із контрольованим і прогнозованим вмістом ренію, що робить їх перспективними матеріалами для електроконтактів, які працюють у широкому інтервалі температур.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ БІНАРНИХ СПЛАВІВ Co–Re. ВПЛИВ ЇХ СКЛАДУ ТА КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВЗАЄМОДІЮ З ВОДНЕМ

У розділі представлено результати комплексного дослідження електрохімічного синтезу бінарних сплавів Co–Re з полігандного пірофосфатно-аміачного електроліту. Методами стаціонарної ($1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) та потенціодинамічної ($5\text{--}100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) вольтамперометрії на мідному катоді досліджено кінетику та механізм спільного розряду іонів кобальту та перренату за температур $50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ та різних концентрацій ReO_4^- ($0,01$ та $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Встановлено вплив густини струму та складу електроліту на хімічний склад, морфологію та вихід за струмом покриттів. Кристалічну структуру та фазовий склад осадів охарактеризовано методом рентгенівської дифракції, морфологію поверхні методами скануюючої електронної мікроскопії з енергодисперсійним аналізом (SEM/EDPC). Електрокаталітичну активність покриттів досліджено у реакції виділення водню в розчині 1 М КОН . Окремо вивчено взаємодію сплавів Co–Re з воднем методами хроновольтамперометрії та хронопотенціометрії — визначено кількість абсорбованого водню, коефіцієнти дифузії та умови утворення гідридних фаз. Методика електрохімічних вимірювань та опис експериментальної комірки наведено у розділі 2.

4.1. Електроосадження покриттів

З Рис. 4.1a видно, що у діапазоні густин струму $5\text{--}20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ та за концентрації ReO_4^- $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, покриття містять $26,2\text{--}26,5 \text{ ат.}\%$ ренію. Подальше збільшення густини струму призводить до зменшення вмісту ренію до $17,7 \text{ ат.}\%$, що дещо вище за значення, отримані при тій самій концентрації перренатів у полілігандних цитратно-пірофосфатних електролітах ($12\text{--}23 \text{ ат.}\% \text{ Re}$) [84]. При підвищенні концентрації іонів перренату в розчині

до $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ вміст ренію в покриттях зростає до 30,0–43,8 ат.%. Чіткий максимум спостерігається при густині струму осадження $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, походження якого обговорюється нижче.

Як показано на Рис. 4.1б, реній забезпечує основний внесок у загальний вихід за струмом. Отримані покриття характеризуються відносно високим виходом за струмом порівняно зі сплавами інших тугоплавких металів та зменшується зі збільшенням густини струму осадження. Підвищення концентрації іонів перренату призводить до зростання виходу за струмом сплаву з 46–72 % до 58–76 %. Товщина покриттів становила 5–10 мкм в залежності від густини струму осадження при тривалості електролізу 1 годину.

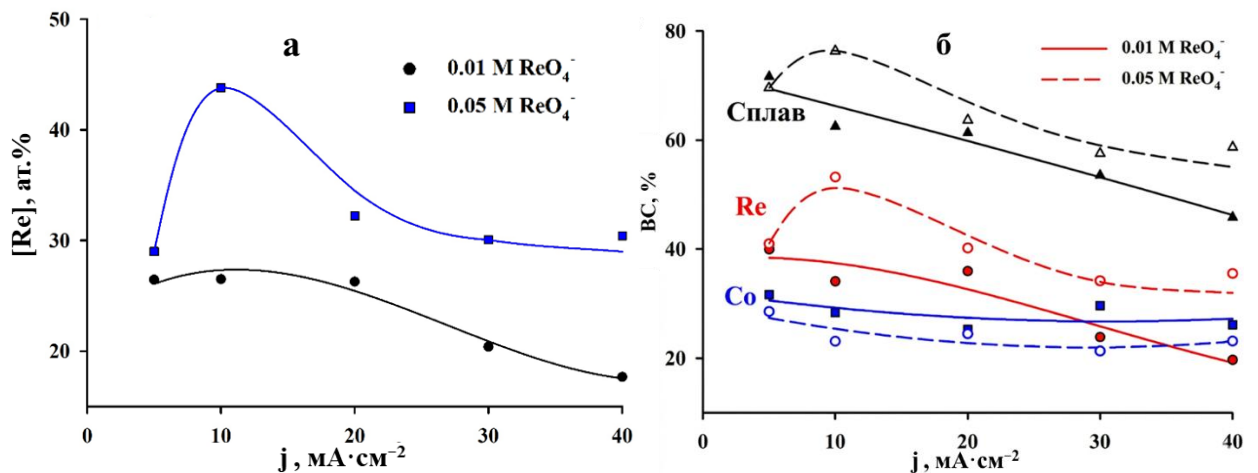


Рис. 4.1. Залежність вмісту ренію в сплавах (а); Вихід за струмом металів і сплаву Co–Re від густини струму осадження (б).

Сплави Co–Re, осаджені з пірофосфатно-аміачного електроліту, утворюють гладкі та блискучі покриття, проте їхня морфологія суттєво змінюється в залежності від складу розчину та режиму електролізу (Рис. 4.2). Як свідчать дані хімічного аналізу, збільшення вмісту ренію в сплаві призводить до формування покриттів зі значними внутрішніми напруженнями, які проявляються на мікрофотографіях у вигляді розгалуженої сітки тріщин.

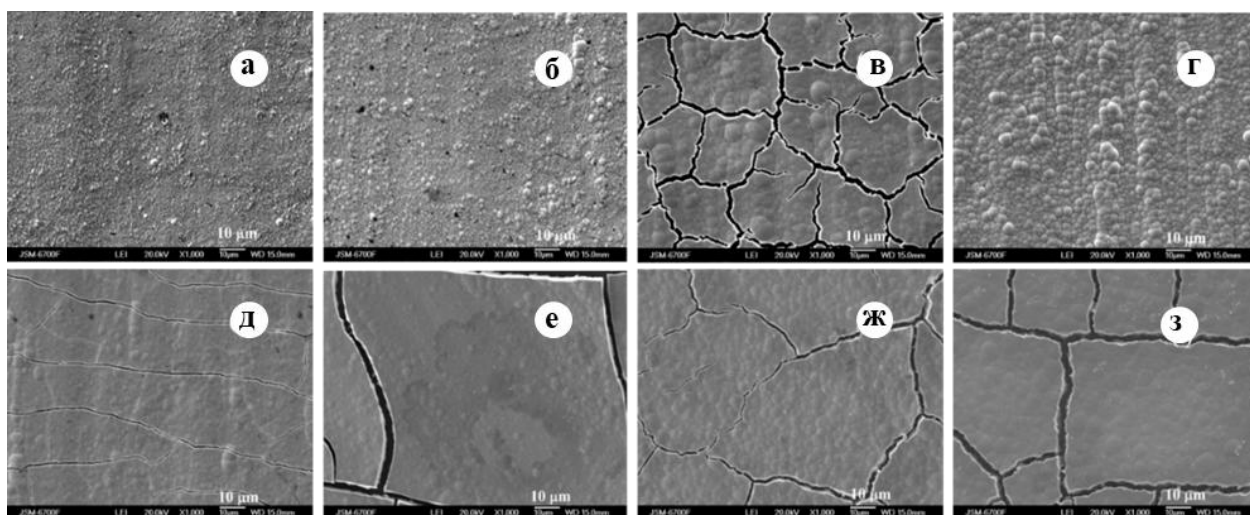


Рис. 4.2. Мікрофотографії поверхні сплавів залежно від складу електроліту та густини струму осадження: (а–г) — розчин із 0,01 М ReO_4^- ; (д–ж) — розчин із 0,05 М ReO_4^- за густини струму, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: (а, д) – 5; (б, е) – 10; (в, ж) – 20; (г, з) – 40.

На зразках, отриманих з електроліту з нижчою концентрацією перренат-іонів (0,01 М ReO_4^- , Рис. 4.2 а–г), дефекти структури мінімальні, а поверхня залишається гладкою. Однак при зростанні концентрації ReO_4^- до 0,05 М вміст ренію в покриттях збільшується до 30,0–43,8 ат.%, що призводить до формування напружених покриттів та розтріскуванню. Наприклад, якщо при 0,01 М ReO_4^- тріщини стають помітними лише при $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Рис. 4.2в), то при концентрації 0,05 М вони присутні практично за всіх досліджених густин струму (Рис. 4.2 д–ж).

Оскільки кобальт і реній характеризуються необмеженою взаємною розчинністю з утворенням рівноважних твердих розчинів, спостережуване розтріскування не пов'язане з фазовим розшаруванням системи. Така поведінка електроосаджених покриттів пояснюється включенням домішок, а саме атомів водню, що генеруються на поверхні електрода під час інтенсивного виділення газу, яке супроводжує синтез сплаву. Абсорбція водню кристалічною ґраткою створює критичні напруження, що призводять до деградації цілісності матеріалу.

Таким чином, результати візуального аналізу підтверджують, що для отримання якісних бездефектних покриттів оптимальним є вміст ренію в межах 15–20 ат.%, що досягається при помірних густинах струму або зниженій концентрації перренат-іонів. Подальше підвищення частки Re хоч і сприяє росту електрокаталітичної активності, проте негативно впливає на механічну стійкість та суцільність осадів.

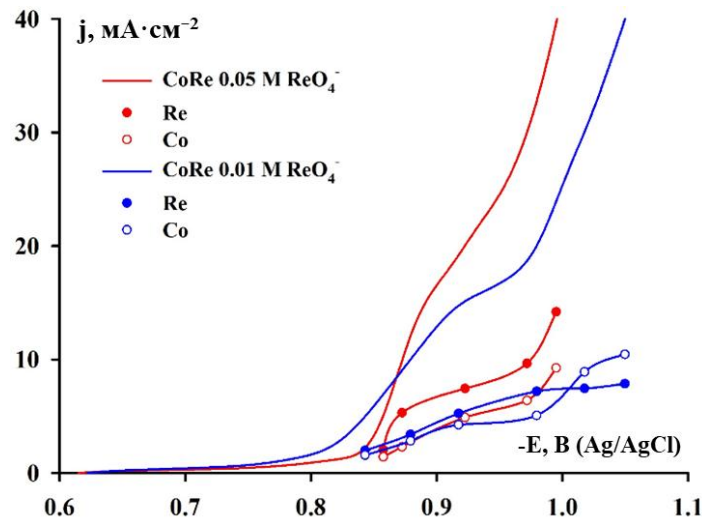


Рис. 4.3. Експериментальні вольтамперні та парціальні криві осадження окремих металів.

Як видно з Рис. 4.3, осадження сплаву відбувається в області граничних струмів відновлення металів та інтенсивного виділення водню. Бульбашки водню сприяють перемішуванню приелектродного шару, унаслідок чого на експериментальній вольтамперній кривій спостерігається згладжене, нечітко виражене граничне плато. Цей ефект особливо помітний у розчині, що містить $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ іонів перренату, з якого осаджуються найбільш напружені покриття з максимальним вмістом ренію. Збільшення концентрації іонів перренату в розчині зміщує потенціал початку осадження сплаву в негативний бік приблизно на 30 мВ, а граничне плато досягається раніше. На Рис. 4.3 подано парціальні криві осадження металів у сплави, побудовані за даними про вихід за струмом кожного елемента. Очевидно, що за низьких густин струму, тобто в області кінетичного контролю, парціальні струми осадження обох металів є рівними.

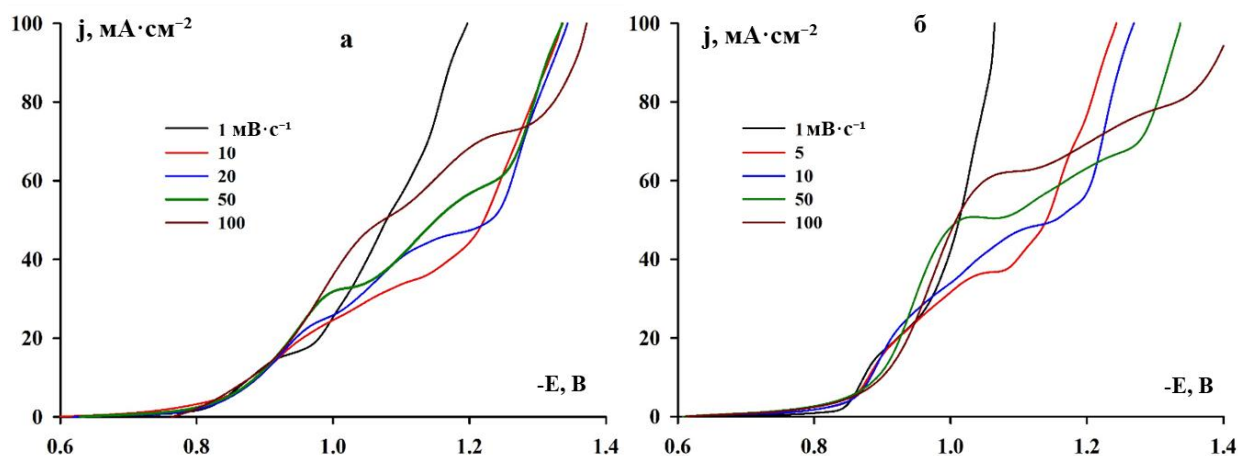


Рис. 4.4. Вольтамперичні криві осадження сплаву з електролітів, що містять $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Re}$ (a); $0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Re}$ (b) залежно від швидкості розгортки потенціалу ($\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$), як зазначено на рисунку.

У розчині з нижчою концентрацією іонів перренату ($0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) для кобальту спостерігаються дві області граничних струмів: $4,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ у діапазоні потенціалів від $-0,90$ до $-0,98 \text{ В}$ і $10,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ при потенціалах, більш негативних за $-1,02 \text{ В}$. Граничний струм для іонів ренію ($7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) досягається за більш негативних потенціалів (приблизно $-0,97 \text{ В}$), у зоні інтенсивного газовиділення, де на поляризаційній кривій не спостерігається чітких перегинів.

Для розчину, що містить $0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ іонів перренату, також можна очікувати дві області граничних струмів, однак друга не досягається в експериментальних умовах через обмеження максимально допустимої густини струму. Це пов'язано зі зниженням якості покриттів та суттєвим падінням загального виходу за струмом. Виявлений граничний струм для кобальту становить $5,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ у діапазоні потенціалів $-0,90\dots-0,97 \text{ В}$, а для ренію — $7,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ у межах $-0,87\dots-0,97 \text{ В}$.

Методами стаціонарної вольтамперометрії та хроновольтамперометрії вивчено кінетичні особливості спільного розряду іонів металів та встановлено природу лімітуючих стадій процесу. Розраховані критерії дозволяють стверджувати, що осадження сплаву відбувається із змішаним дифузійно-кінетичним контролем з двоетапним перенесенням електронів.

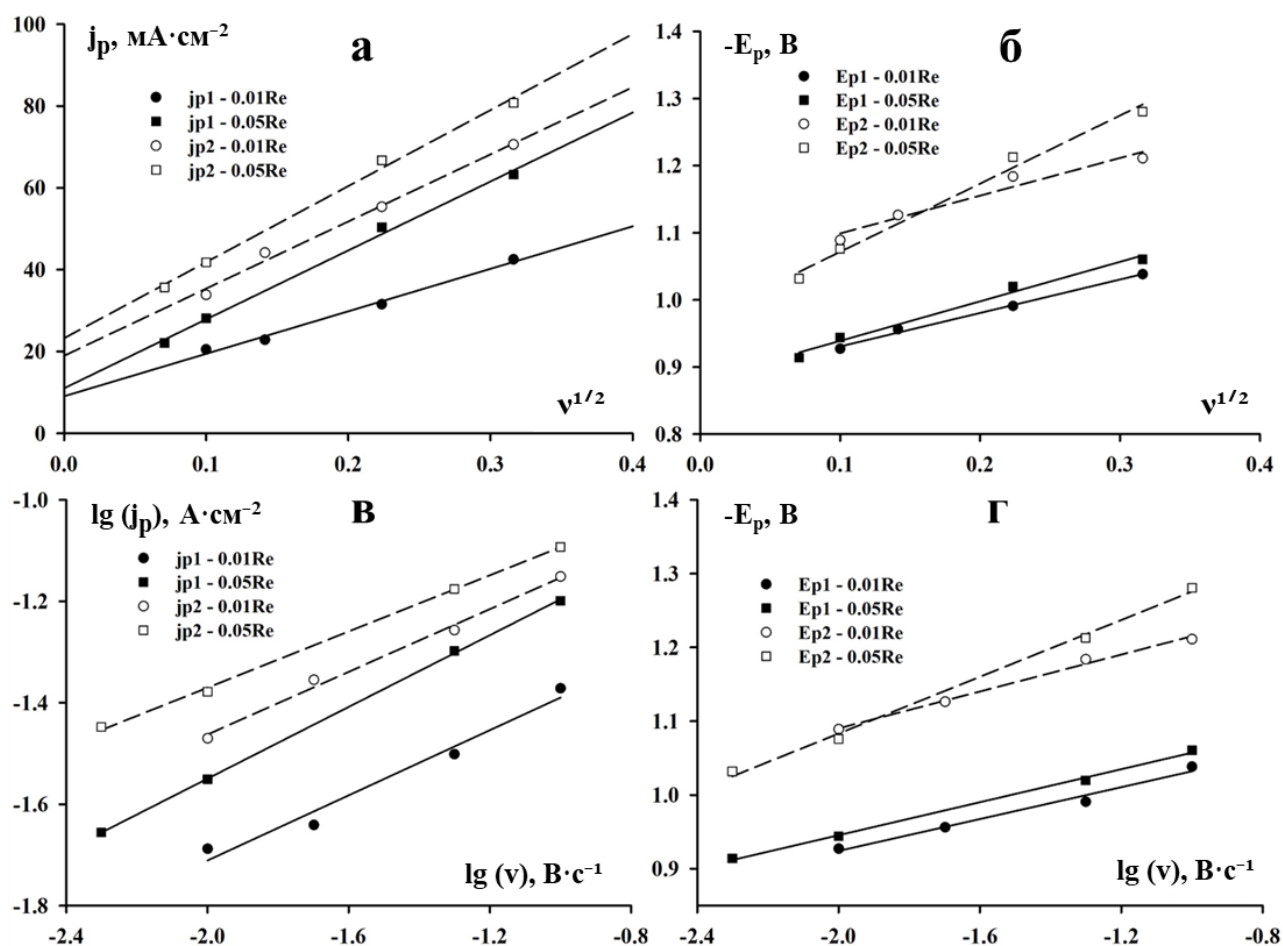


Рис. 4.5. Залежність пікового струму та пікового потенціалу від швидкості розгортки потенціалу.

Парціальний струм осадження кобальту зростає синхронно зі струмом ренію, незважаючи на те, що концентрація іонів кобальту є високою та сталою в обох розчинах. Це може свідчити про те, що кобальт осаджується виключно у вигляді сплаву. При густині струму $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ спостерігається перший граничний струм, і саме за цих умов досягається максимальний вміст ренію у сплаві.

При вмісті іонів перренату в електроліті $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ вихід парціальних поляризаційних кривих металів на значення граничного струму спостерігається лише при потенціалах другого піку. Проте при концентрації $0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ досягнення граничних струмів виділення металів відбувається вже при потенціалах першого піку. Той факт, що граничний струм

спостерігається для електроліту з більшою концентрацією іонів при меншій катодній поляризації, вказує на його кінетичну, а не дифузійну природу.

Природу граничних струмів досліджено методом хроновольтамперометрії. Як показано на Рис. 4.5, збільшення швидкості розгортки потенціалу призводить до зростання значень граничного струму та зміщення потенціалу, за якого вони досягаються, у більш негативну область.

Критерій Семерано, розрахований за нахилом залежності перших і других пікових струмів від швидкості розгортки потенціалу в координатах $\lg(j_p) - \lg(v)$, перебуває в межах $X_s = 0,28 - 0,35$. Залежності, побудовані в координатах $j_p - v^{1/2}$, є лінійними, проте не проходять через початок координат. Ефективний коефіцієнт перенесення, розрахований із залежності $E_p - \lg(v)$ [129], лежить у діапазоні $\alpha' = 0,31 - 0,53$:

$$\alpha' = \frac{2,3RT}{F \tan \theta} \quad (4.1)$$

Отримані критерії свідчать, що осадження сплаву відбувається за умов змішаного дифузійно-кінетичного контролю з двостадійним перенесенням електронів. Лінійні залежності $j_p - v^{1/2}$, які не перетинають початок координат, можуть свідчити про наявність попередньої хімічної стадії дисоціації полілігандних комплексів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, після чого відбувається їх електрохімічне відновлення, як було описано в [130].

4.2. Рентгенофазовий аналіз

Методом рентгенівської дифракції отримано дифрактограми покриттів Co-Re, осаджених за густин струму 10 та 40 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, що відповідають максимальному та мінімальному вмісту ренію у покриттях для кожного з досліджених електролітів (Рис. 4.1a). Для порівняння на рисунку також наведено дифрактограму мідної підкладки, на яку осаджувалися покриття.

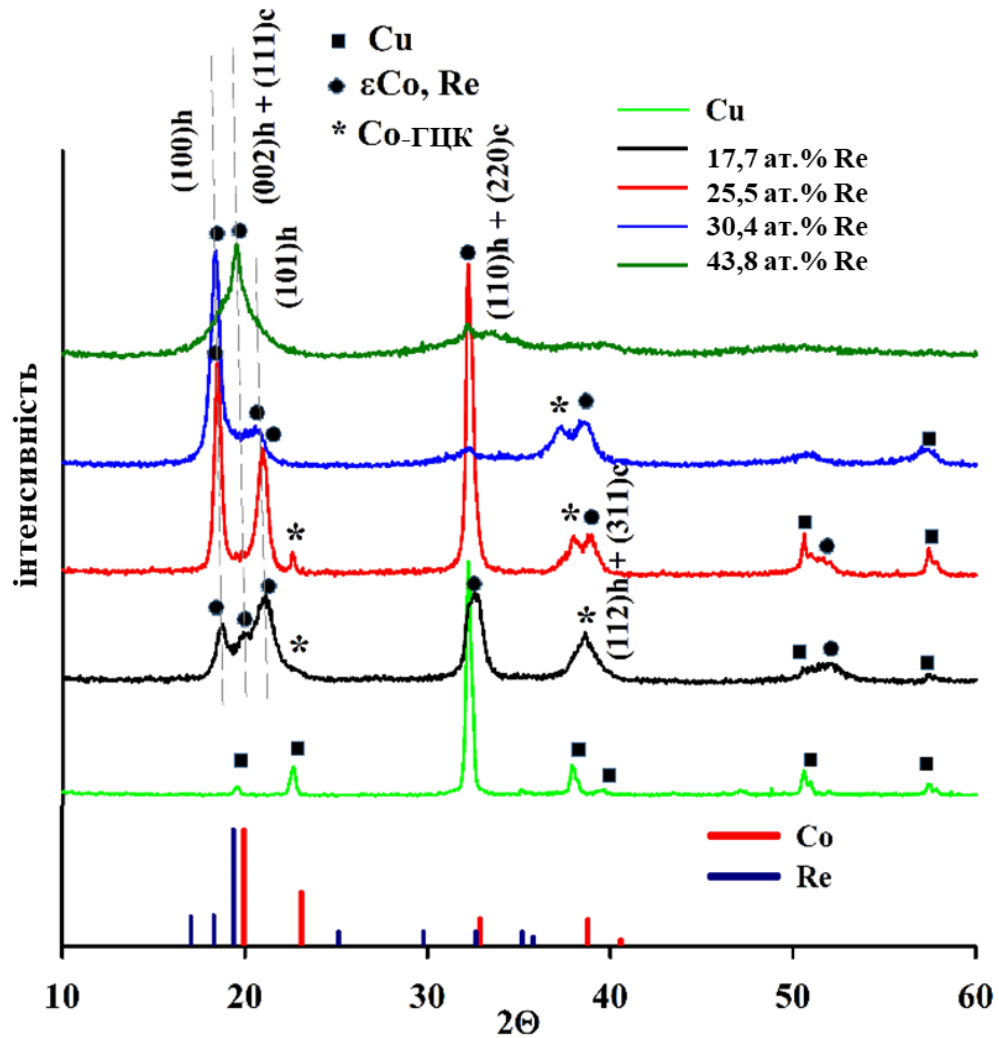


Рис. 4.6. Рентгенограми сплавів Co–Re залежно від вмісту ренію в покриттях.

Добре відомо, що кобальт існує у двох алотропних модифікаціях: α -Co з гексагонально щільноупакованою ГЦУ-структурою та β -Co з гранецентрованою кубічною ГЦК-структурою. Температура фазового переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$ становить 427 °С. Внутрішня структура кобальту змінюється від щільноупакованої гексагональної форми нижче цієї критичної температури до кубічної при вищих температурах [131]. Обидві модифікації кобальту, які різняться за фізико-хімічними та механічними властивостями, можуть співіснувати в електроосаджених покриттях [132].

Згідно з [133], низьке рН та низька перенапряга під час електроосадження сприяють утворенню термодинамічно стабільної ГЦК-фази, тоді як високі рН та велика перенапряга — формуванню метастабільної ГЦУ-фази.

Для покриття з найменшим вмістом ренію (17,7 ат.%) спостерігаються дифракційні піки, що перекривають один одного та відповідають ГЦУ-кобальту — площини (100), (002) та (101), а також (110) та (112), частково суміщені з відбиттями мідної підкладки. Значення 2θ зміщені в бік менших кутів порівняно з чистим кобальтом [134]. У складі покриття також наявна незначна кількість ГЦК-кобальту [135].

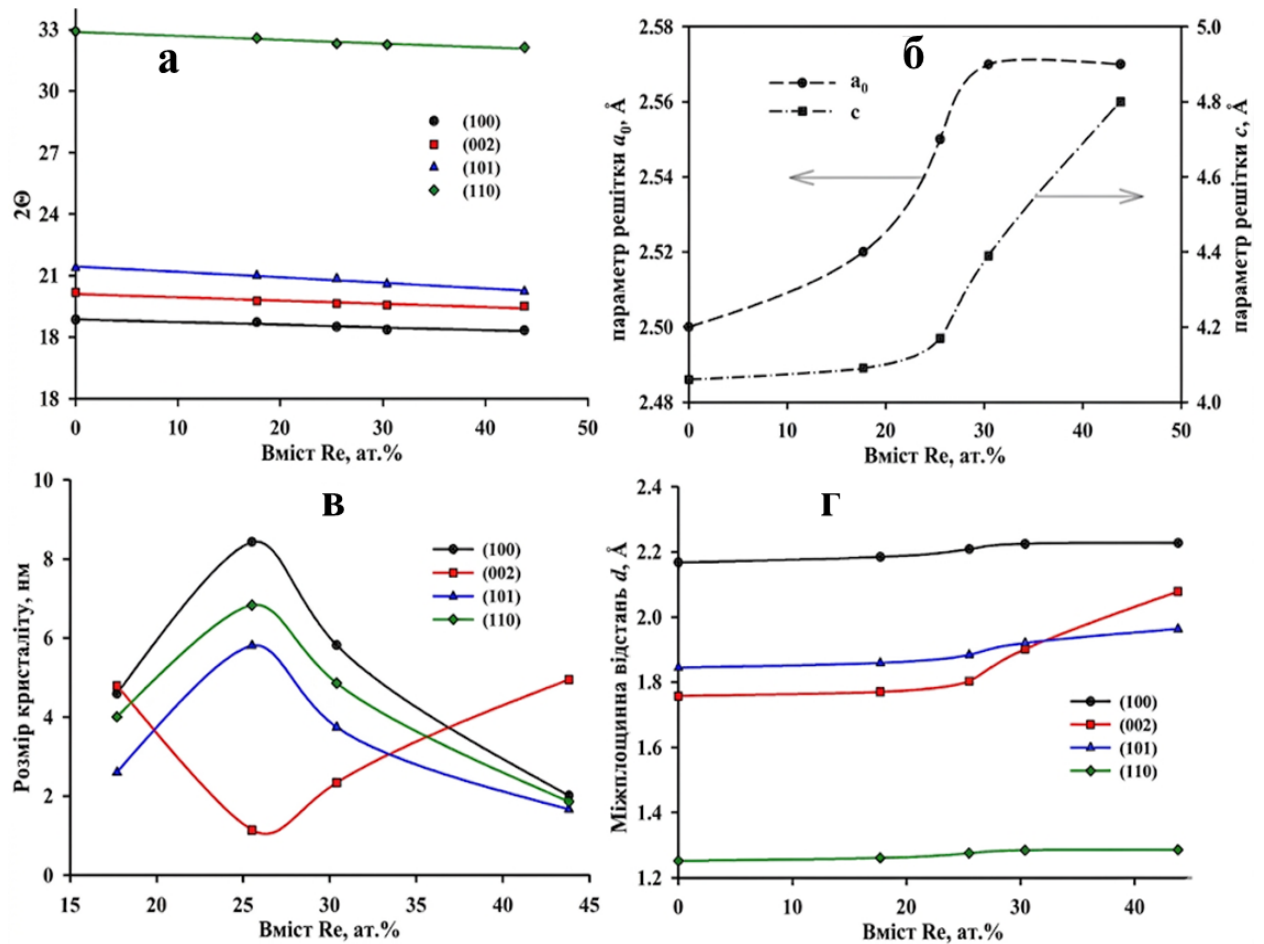


Рис. 4.7. Залежність дифракційного кута (а), параметрів ґратки ГЦУ (б), розміру кристалітів (в) та міжплощинних відстаней (г) від вмісту ренію в покритті.

Зі зростанням вмісту ренію в покритті до 25,5 ат.%, спостерігається підвищення інтенсивності піків (100), (101) та (110), а також розділення відбиттів (112) ГЦУ-Co та (311) ГЦК-Co і помітне зниження інтенсивності (002)-максимуму. Подальше збільшення концентрації ренію призводить до розширення всіх дифракційних піків, і за максимального вмісту 43,8 ат.% Re

формується нанокристалічне текстуроване покриття, в якому базальні площини (001) переважно орієнтовані паралельно поверхні.

Для всіх отриманих дифрактограм обчислено параметри: зміщення дифракційного кута, параметри ґратки a і c , розмір кристалітів та міжплощинні відстані залежно від вмісту ренію (Рис. 4.7).

Розмір кристалітів визначено за рівнянням Шеррера (2.8). Зміщення 2θ у бік менших кутів (Рис. 4.7а) вказує на розширення кристалічної ґратки внаслідок утворення твердого розчину ренію в кобальті. Кобальт і реній утворюють безперервний ряд твердих розчинів, що показано на фазовій діаграмі [86].

Співвідношення c/a майже не змінюється від чистого Со до сплаву з 25,5 ат.% Ре (1,6220–1,6337 Å), проте зростає до 1,7092 Å та 1,8662 Å для сплавів із 30,4 і 43,8 ат.% Ре, відповідно, що пояснюється включенням металу з більшим атомним радіусом. Це розширення ґратки також спричиняє збільшення міжплощинних відстаней (Рис. 4.7г).

Найбільші зміни міжплощинних відстаней спостерігаються для площин (002) при перевищенні вмісту ренію 30,4 ат.%. Усі електроосаджені сплави Со–Ре, отримані з пірофосфатно-аміачних електролітів, мають нанокристалічну структуру. Максимальний розмір кристалітів не перевищує 8 нм для покриття з 25,5 ат.% Ре.

Однак для площини (002) спостерігається протилежна тенденція: найбільший розмір кристалітів відповідає умовам, коли (002)-орієнтація стає домінантною. Згідно з [136], поява відбиття (002) ГЦУ + (111) ГЦК вказує на дестабілізуючий вплив виділення водню на змішану структуру, що схильна орієнтувати більшість кристолографічних площин перпендикулярно до поверхні.

Унікальна здатність ренію утворювати численні σ - та χ -фази робить його ключовим елементом у розумінні та створенні сплавів, зокрема з тугоплавких металів [137]. Крім того, згідно з [138-140] реній та кобальт можуть утворювати інтерметалідні фази Со–Ре та Со_{0.8}Ре_{0.2}. Хоча чистий реній не

утворює гідридів, ренійвмісні сплави, зокрема електроосаджені [141], здатні поглинати значну кількість водню, що розглядатиметься в наступному розділі.

4.3. Електрокаталітичні властивості сплавів Co–Re та їх взаємодія з воднем

4.3.1. Електрокаталітичні властивості у реакції виділення водню

Електрокаталітичну активність сплавів у реакції виділення водню, а також процеси поглинання та десорбції водню під час електролізу досліджено в розчині 1 М КОН.

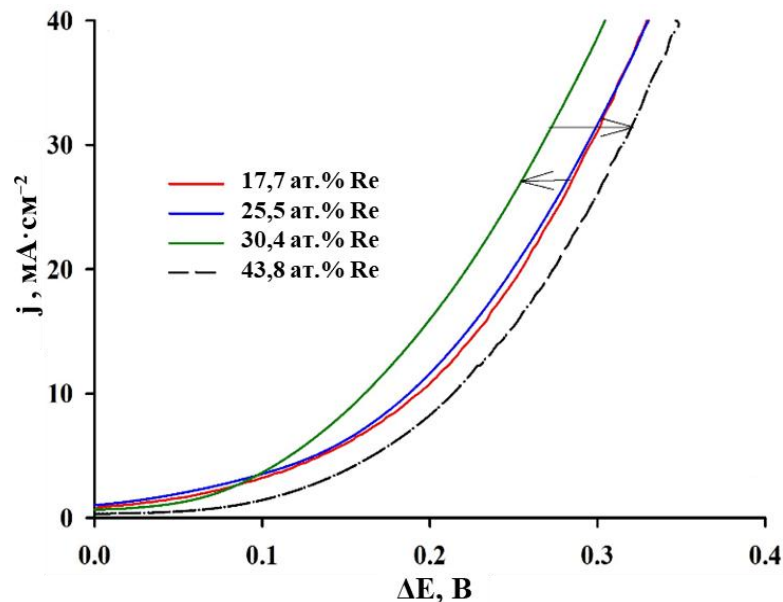


Рис. 4.8. Вольтамперограми виділення водню на сплавах Co–Re з різним вмістом ренію.

Як видно з Рис. 4.8, перенапруга виділення водню зменшується на сплавах Co–Re, що містять 17,7–30,4 ат.% ренію. Подальше збільшення вмісту ренію призводить до помітного гальмування реакції, що узгоджується з раніше наведеними даними про властивості сплавів із високим вмістом ренію [84, 106, 142]. Густина струму обміну для реакції виділення водню на отриманих сплавах становить $j_0 = 3,9 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, що свідчить про високу ефективність цих сплавів як електрокаталізаторів реакції виділення водню.

Слід зазначити, що у розчині КОН реакція виділення водню є цільовою, тоді як під час електроосадження сплавів — побічною та небажаною. Проте електрокаталітична активність щодо РВВ проявляється в обох випадках: під час осадження покриттів вона не лише знижує вихід за струмом утворення сплаву, але й спричиняє появу внутрішніх напружень та розтріскування через поглинання водню.

4.3.2. Визначення наводнення покриттів методом вольтамперометрії

Електроадсорбція водню на сплавах Со–Re відіграє ключову роль у оцінюванні впливу паралельної реакції виділення водню під час електроосадження, а також у цілеспрямованому електрокаталітичному отриманні водню [143]. Оскільки сплави тугоплавких металів із металами групи заліза можуть осаджуватися лише в області потенціалів виділення водню, фізико-хімічні властивості осадів, зокрема їх електрокаталітична активність, залежать від кількості та стану адсорбованого або абсорбованого водню.

Серед сплавів тугоплавких металів, таких як ті, що містять вольфрам, молібден або реній, сплави на основі ренію мають характерну особливість: реній відзначається низькою власною перенапругою виділення водню, що сприяє більшій адсорбції водню, як це було показано для сплавів Ni–Re [144].

Основні чинники, що впливають на поглинання водню, включають:

- механізм розряду має передбачати утворення зв'язку метал–водень (M–H), тому кислі розчини особливо схильні до поглинання водню;
- можливо утворення гідридів, які можуть мати іонний, ковалентний або металевий характер зв'язку;
- механічне поглинання водню може відбуватися на межах зерен, у порах або пустотах, що є фізичним, а не хімічним процесом;
- такі метали, як Pd і Re, мають низьку перенапругу виділення водню та здатні поглинати значні його кількості.

Здатність сплавів Co–Re поглинати значні кількості водню досліджено методом вольтамперометрії в розчині КОН за різної тривалості витримки під час інтенсивного виділення водню. Спочатку розглянуто поведінку сплаву з мінімальним вмістом ренію, отриманого за експериментальних умов — 17,7 ат. %.

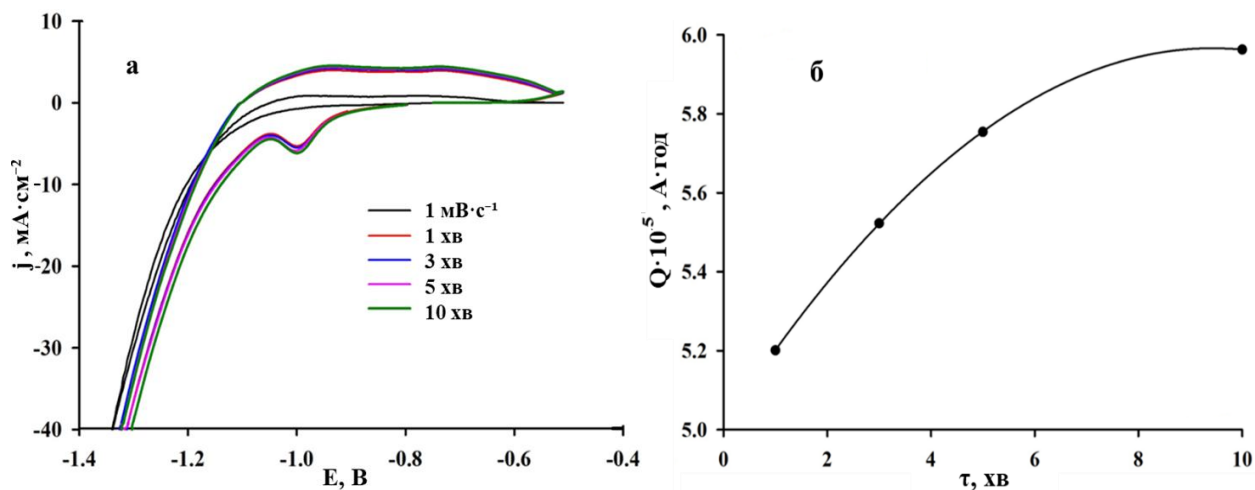


Рис. 4.9. (а) Вольтамперограми; (б) кількість заряду, пов'язаного з окисненням водню, залежно від тривалості його виділення за густини струму $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

На Рис. 4.9а показано стаціонарну вольтамперну криву ($1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) виділення водню на сплаві Co–Re, що містить 17,7 ат. % Re. У діапазоні потенціалів від $-1,05 \text{ V}$ до $-0,62 \text{ V}$ спостерігається анодний струм. Для з'ясування його природи було зареєстровано серію вольтамперограм зі швидкістю розгортки $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ за такою процедурою: починаючи зі стаціонарного потенціалу ($-0,62 \text{ V}$), потенціал змінювали до досягнення густини струму $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Далі водень виділявся в гальваностатичному режимі за цієї густини струму впродовж 1–10 хв, після чого потенціал лінійно змінювали у зворотному напрямку до значення, за якого анодна густина струму наближається до нуля, але ще не починається окиснення інших компонентів покриття. Як видно з рисунка, зі збільшенням тривалості виділення водню на поверхні електрода анодна область розширюється.

Загальний заряд, необхідний для десорбції поглинутого водню, подано на Рис. 4.9б. Показано, що після 10 хв електролізу сплав Co–Re досягає

насичення воднем. Для покриття, що містить 17,7 ат.% Re, ця величина становить $5,96 \cdot 10^{-5}$ А·год, що відповідає $2,29 \cdot 10^{-4}$ моль(Н)/г(сплаву) або $2,51 \cdot 10^{-2}$ моль(Н)/моль(сплаву).

На потенціодинамічних вольтамперограмах також спостерігається катодний піковий струм, величина якого залежить від тривалості перебування електрода за катодної густини струму. Для з'ясування природи цього піка вольтамперограми реєстрували як функцію швидкості розгортки потенціалу. Перед кожним вимірюванням водень виділявся за густини струму $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ впродовж 10 хв.

Анодна частина вольтамперних кривих відповідає окисненню поглинутого водню. Наявність розщепленого піка може свідчити про дифузію атомів водню як із приповерхневих, так і з глибших шарів покриття. Появу катодного піку на поляризаційній кривій спостерігали також для наночастинок паладію [145], які пов'язали це явище з адсорбцією та електроабсорбцією водню.

У нашому експерименті як анодні, так і катодні піки мають дифузійну природу. Критерій Семерано, розрахований за нахилом залежності $\lg(j_p)$ від $\lg(v)$, дорівнює 0,5, а графіки j_p від $v^{1/2}$ є лінійними та проходять через початок координат. Ефективний коефіцієнт перенесення (α'), визначений за залежністю E_p від $\lg(v)$ для анодних і катодних процесів, перебуває в межах 0,48–0,52, тобто близький до 0,5. Отримані результати суперечать гіпотезі про те, що катодний пік відповідає уповільненій стадії адсорбції та підтверджують наявність уповільненої стадії дифузії.

Оскільки катодний процес передбачає приєднання електрона до тієї частинки, дифузія якої обмежена, ця частинка не може бути протоном із об'єму розчину через його високий коефіцієнт дифузії. Єдині протони, для яких можливе дифузійне обмеження, — це ті, що розташовані всередині покриття. Традиційно електрохімічне гідрування пов'язують із впровадженням атомарного водню в міжвузлові позиції кристалічної ґратки металу [146].

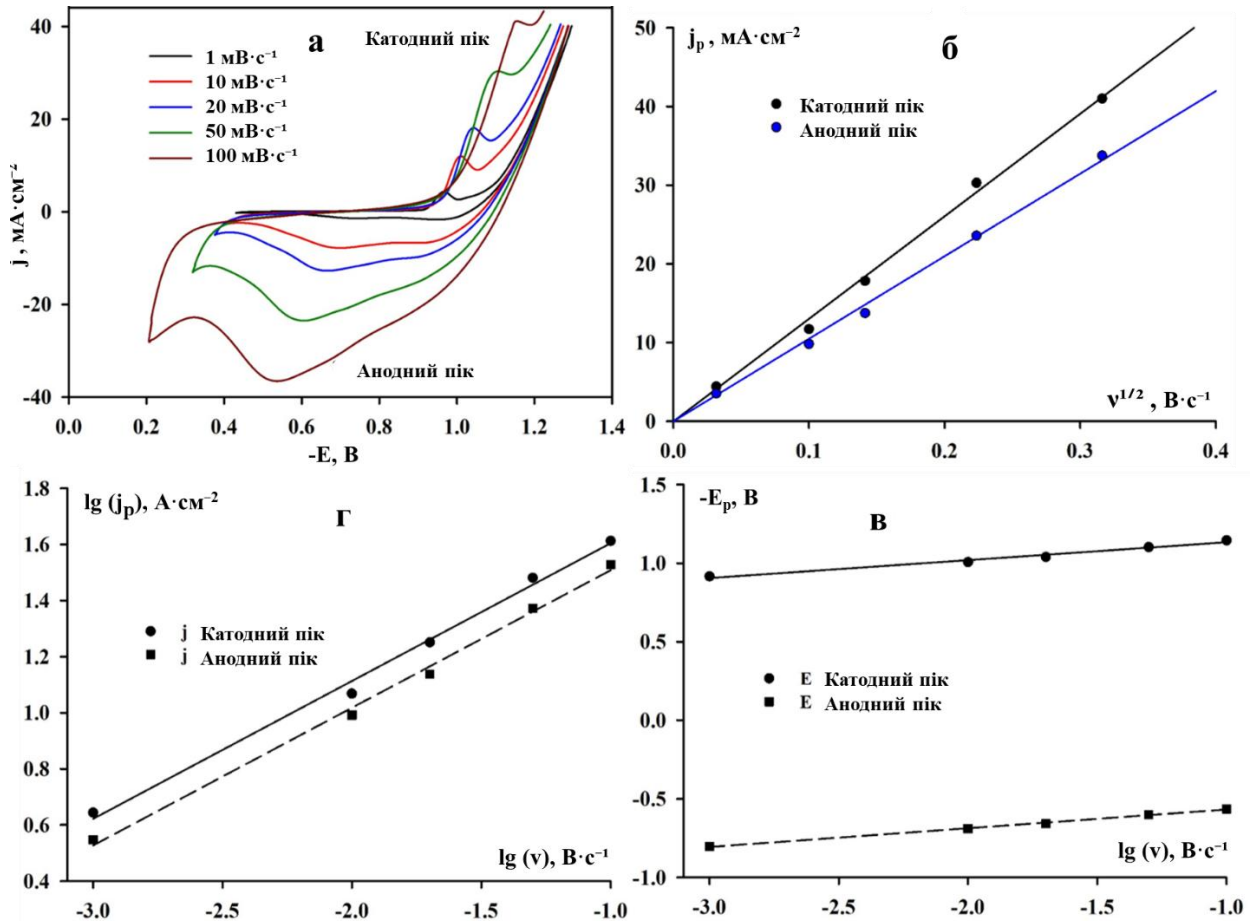


Рис. 4.10. Циклічні вольтамперограми окиснення/відновлення водню за різних швидкостей розгортки потенціалу на покритті сплаву, що містить 17,7 ат.% Re; залежність струму та потенціалу піку від швидкості розгортки.

Появу катодного піку на вольтамперограмі іноді також пов'язують із відновленням оксидів металу, які утворюються, коли сканування потенціалу під час циклічної вольтамперометрії заходить у анодну область, за межі потенціалу, необхідного для окиснення поглинутого водню. В анодній області поверхня металу окиснюється, і при зміні напрямку сканування в катодний бік може з'явитися пік, що відповідає відновленню оксидів. Проте в умовах нашого експерименту розгортка потенціалу обмежена значеннями, більш негативними за стаціонарний потенціал покриття в даному розчині.

На підставі нахилу залежності $j_p-v^{1/2}$ та відповідно до рівняння (4.2) для дифузійно-контрольованих процесів розраховано коефіцієнти дифузії атомів водню, які беруть участь в анодних і катодних процесах:

$$j_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_H \quad (4.2)$$

де j_p — струм піку на вольтамперограмі (А); n — кількість електронів, що беруть участь у реакції; A — площа поверхні електрода (см^2); D — коефіцієнт дифузії ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); v — швидкість розгортки потенціалу ($\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$); C_H — концентрація водню (моль $\cdot \text{л}^{-1}$).

Концентрацію водню визначено на основі повного заряду, який пройшов (тобто площі під катодним та анодним піками на Рис. 4.10), та об'єму покриття, що розраховано за приростом маси електрода й густиною сплаву з урахуванням вмісту металів.

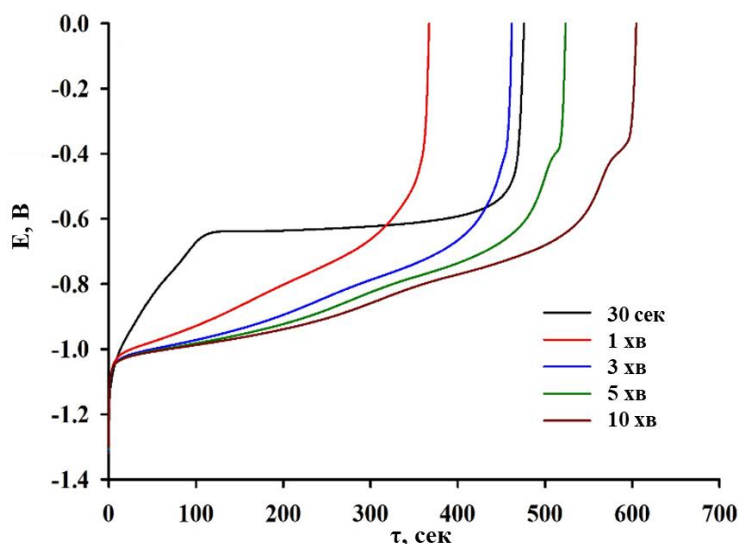


Рис. 4.11. Хронопотенціограми десорбції водню за сталої анодної густини струму $1,2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ для сплаву, що містить 17,7 ат.% Re.

Розраховані коефіцієнти дифузії становлять $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для анодного піка та $1,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для катодного. Такі порядки величин D узгоджуються з результатами, наведеними в [147], де показано, що низький коефіцієнт дифузії характерний для β -гідридної фази і зростає на кілька порядків під час утворення α -твердого розчину водню в інтерметаліді. Подібна поведінка дифузії водню також описана для електродів на основі гідридоутворюючих сплавів типу AB_3 [148] і AB_2 [149], і вважається типовою для гідридоутворюючих систем.

Для отримання залежностей, показаних на Рис. 4.11, сплав піддавали насиченню воднем при катодній густині струму $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ впродовж 0,5–10 хв. На рисунку чітко видно наявність двох послідовних процесів: у діапазоні потенціалів від $-1,1 \text{ В}$ до $-0,65 \text{ В}$ час, необхідний для зміни потенціалу, прямо пропорційний тривалості гідрування. За потенціалу $-0,65 \text{ В}$ для першої кривої та $-0,55 \text{ В}$ для четвертої й п'ятої спостерігається плато на хронопотенціограмі, де потенціал залишається сталим у часі. Далі відбувається різке зростання потенціалу до досягнення стаціонарного значення за прикладеної густини струму.

Появу плато потенціалу на першій кривій можна пов'язати з розкладом інтерметалічного гідриду, який формується під час електроосадження. Кількість заряду, необхідна для розкладу гідриду, становить приблизно $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{год}$. Короткочасне насичення воднем не приводить до утворення гідриду; лише за тривалості виділення водню 5–10 хв гідрид формується у достатній кількості, що зумовлює появу плато на хронопотенціограмі. Довжина плато зростає зі збільшенням часу гідрування, а відповідний заряд Q змінюється від $6,67 \cdot 10^{-6}$ до $1,77 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{год}$.

Процеси поглинання водню можуть бути описані наступним чином [150]:

- молекули водню фізично адсорбуються на поверхні частинки;
- атоми водню хемосорбуються на поверхні металу (тобто відбувається хемосорбція);
- хемосорбовані атоми водню дифундують із поверхні в об'єм (тобто відбувається підповерхневе проникнення);
- гідрид металу зароджується та зростає, коли концентрація водню перевищує межу твердої розчинності.

Як показано на Рис. 4.12а, для сплавів із різним вмістом ренію, у діапазоні 17,7–30,4 ат.% Re спостерігається збільшення анодної області, зростання величини катодного піку та зменшення перенапруги виділення водню. Подальше збільшення вмісту ренію в покритті спричиняє протилежний ефект.

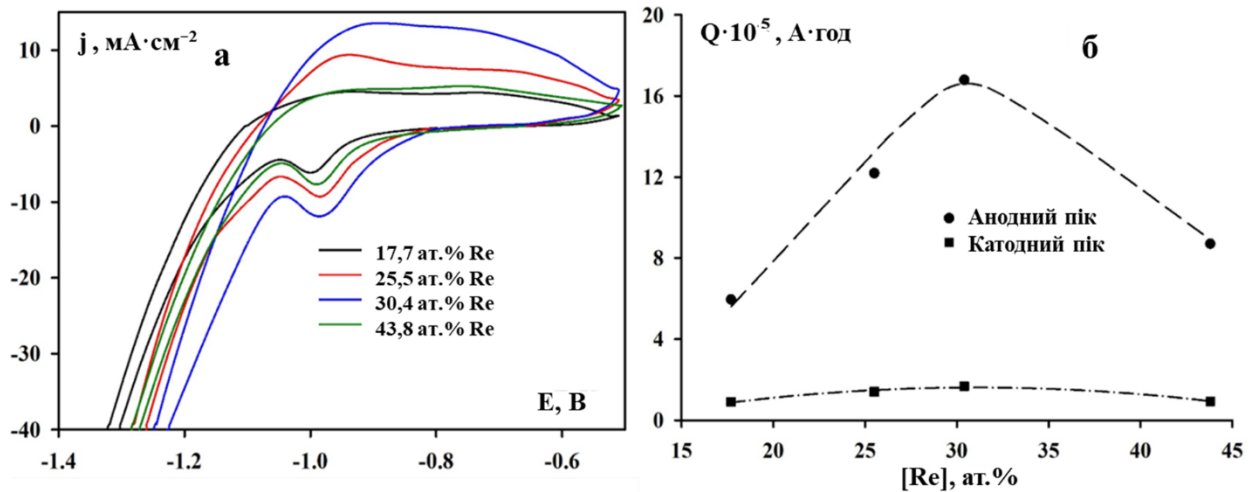


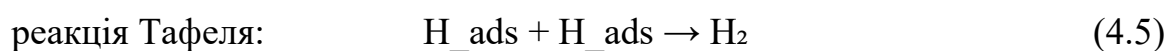
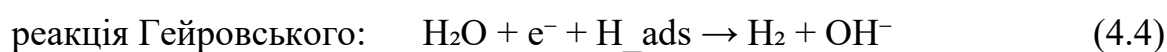
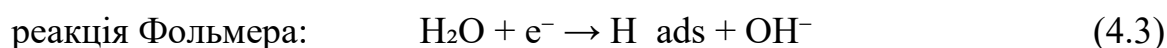
Рис. 4.12. Вольтамперограми поглинання/десорбції водню (а) та кількість заряду, витраченого на десорбцію водню (б), для сплавів із різним вмістом ренію після 10 хв насичення воднем.

Загальний заряд, необхідний для десорбції поглинутого водню, відповідає сумі площ анодного та катодного піків, як видно з Рис. 4.12б. Виходячи з цього заряду та маси покриття, обчислено масову частку водню: 0,026; 0,072; 0,056 і 0,030 % Н для сплавів, що містять 17,7; 25,5; 30,4 і 43,8 ат.% Re відповідно. Через велику атомну масу ренію ці значення можуть здаватися низькими у масових відсотках; однак після перерахунку в атомні відсотки стає очевидно, що сплави Co–Re здатні поглинати значні кількості водню: 2,1; 6,1; 5,2 та 3,4 ат.% Н у відповідному діапазоні вмісту ренію.

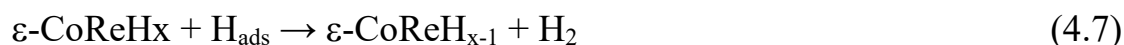
Добре відомо, що інтерметалічні сполуки є перспективними матеріалами для зберігання водню у формі гідридів [151]. Найвищу здатність до зберігання водню мають сплави з кристалічною структурою типу фази Лавеса [152]. Ідеальне співвідношення атомних радіусів компонентів для утворення таких фаз становить 1,225. Для ренію та кобальту це співвідношення дорівнює 1,096, при цьому атом з більшим радіусом займає позицію А, а менший — позицію В. Серед отриманих у цій роботі сплавів найбільшу ємність поглинання водню демонструє сплав із 30,4 ат.% Re, для якого співвідношення атомів Re:Co становить 1:2. Такий склад створює сприятливі умови для утворення інтерметалічної сполуки типу АВ₂ — ReCo₂.

Оскільки кобальт може осаджуватися індивідуально з пірофосфатно-аміачного електроліту, тоді як реній осаджується лише разом із кобальтом у складі сплаву, зниження здатності до поглинання водню при відхиленні від співвідношення 1:2 можна пояснити або розчиненням утвореного інтерметаліду в матриці кобальту (як у сплаві з 17,7 ат.% Re), або утворенням твердого розчину ренію в кобальті.

Поза відомим механізмом реакції виділення водню в лужному середовищі:



процес може також включати додаткові стадії, пов'язані з утворенням і розкладом фаз, здатних поглинати водень. До таких фаз належать твердий розчин ϵ -CoRe, у якому атомарний водень займає міжвузлові позиції в розширеній кристалічній ґратці, а також інтерметалічна сполука ReCo₂:



Зменшення перенапруги виділення водню на гідрованому покритті може свідчити, що реакції (4.5) та (4.7) є енергетично вигіднішими, ніж процеси електрохімічної десорбції та рекомбінації.

У роботі [153] досліджували поглинання водню під час електроосадження сплавів Ni–Re. Було показано, що кількість катодного поглиненого водню зростає зі збільшенням вмісту ренію в покритті, а поглинутий водень перебуває у стабільному гідридному стані. Коли кількість адсорбованого водню перевищує його розчинність у стабільній гідридній фазі, відбувається розтріскування покриття. Однак утримання водню в покритті у формі стабільного гідриду дозволяє отримувати покриття без тріщин.

У наших експериментальних умовах це свідчить, що для сплавів Co–Re вміст ренію не вище 15–20 ат.% є оптимальним для отримання покриттів без тріщин, тоді як близько 30 ат.% Re забезпечує високу електрокаталітичну активність і здатність до поглинання водню.

Гібридні матеріали на основі сплавів тугоплавких металів мають великий потенціал для зберігання водню, досягаючи ємності до 1,81 мас.% адсорбованого водню [154]. Такі матеріали можуть бути придатними для систем, де маса резервуара з воднем не є критичним фактором.

4.4. Висновки до розділу 4

Покриття зі сплавів Co–Re із вмістом ренію від 17,7 до 43,8 ат.% отримано методом електроосадження з полілігандного пірофосфатно-аміачного електроліту за температури 60 °С. Хімічний склад покриттів суттєво залежить від густини струму осадження та концентрації іонів перренату в розчині. У діапазоні густин струму 5–20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ за концентрації ReO_4^- 0,01 моль·л⁻¹ вміст ренію у покриттях становить близько 26 ат.%. Подальше збільшення густини струму призводить до зменшення вмісту ренію до 17,7 ат.%. При збільшенні концентрації ReO_4^- до 0,05 моль·л⁻¹ у розчині вміст ренію в покриттях зростає до 30,0–43,8 ат.%, досягаючи максимуму при густині струму 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Вихід за струмом сплавів залишається досить високим у порівнянні з іншими системами, що містять тугоплавкі метали, і зменшується зі зростанням густини струму осадження. Введення в електроліт більшої кількості іонів перренату підвищує вихід за струмом з 46–72 % до 58–76 %. Товщина отриманих покриттів становить 5–10 мкм за часу електролізу 1 год.

Вольтамперометричні дослідження показали, що осадження сплавів відбувається в області граничних струмів відновлення металів та інтенсивного виділення водню. Процес електроосадження перебігає в умовах змішаного дифузійно-кінетичного контролю з попередньою хімічною стадією дисоціації полілігандного комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$. У результаті одночасного

інтенсивного виділення водню формуються напружені покриття, схильні до розтріскування.

Рентгенофазовий аналіз показав, що під час співосадження кобальту та ренію формується переважно твердий розчин ренію в ГЦУ кобальті. Із підвищенням вмісту ренію параметри ґратки збільшуються, що свідчить про включення атомів ренію, які мають більший атомний радіус. Також виявлено формування твердого розчину на основі ГЦК-кобальту, а за високих концентрацій ренію можлива поява інтерметалічних сполук типу Co–Re або ReCo_2 . Для всіх отриманих зразків характерна нанокристалічна структура з розміром кристалітів 6–8 нм, а за найбільшого вмісту ренію формується текстуроване покриття з орієнтацією базисних площин (002) паралельно до поверхні покриття.

Електрокаталітичні властивості досліджено в реакції виділення водню у розчині 1 М КОН. Найвищу електрокаталітичну активність демонструє сплав із вмістом 30,4 ат.% Re, для якого перенапряга реакції найнижча, а густина обмінного струму сягає $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Подальше збільшення вмісту ренію понад 30 ат.% призводить до зниження електрокаталітичної активності.

Поглинання водню на сплавах Co–Re відбувається як за рахунок розчинення атомарного водню в розширеній кристалічній ґратці, так й через утворення гідридів інтерметалічних сполук сумарною кількістю до 6,1 ат.% водню залежно від складу. Найвища здатність до поглинання спостерігається для сплаву з 30,4 ат.% Re, що відповідає співвідношенню $\text{Co}:\text{Re} = 2:1$ і створює передумови для утворення інтерметаліду ReCo_2 .

РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРНАРНИХ СПЛАВІВ Ag–Co–Re

У цьому розділі наведено результати дослідження електрохімічного синтезу трикомпонентних наноструктурованих сплавів Ag–Co–Re — системи, що раніше не була описана в літературі. Реалізовано дві стратегії синтезу: модифікування пірофосфатно-аміачного електроліту шляхом додавання перренату калію та введення діціаноаргентатного комплексу до цитратного електроліту, що дозволило отримати покриття в широкому діапазоні складу.

Методом стаціонарної вольтамперометрії на мідному катоді досліджено закономірності спільного розряду іонів трьох металів та встановлено роль кобальту як металу-медіатора, що індукує співосадження ренію у присутності іонів срібла. Морфологію та елементний склад покриттів охарактеризовано методами СЕМ/ЕДРС, кристалічну структуру та фазовий склад — методом рентгенівської дифракції. Функціональні властивості отриманих покриттів досліджено за трьома напрямками: електрокаталітична активність у реакції виділення водню (1 М КОН), електрокаталітичне відновлення CO₂ з утворенням синтез-газу (3 М K₂CO₃) та корозійна стійкість у лужному середовищі (1 М КОН). Детальний опис методик, складів електролітів та використаного обладнання наведено у розділі 2.

5.1. Електроосадження з пірофосфатно-аміачного електроліту

Електроосадження потрійних сплавів Ag–Co–Re з пірофосфатно-аміачного електроліту здійснювали за умов природної конвекції при температурі 60 °С. Як показано на Рис. 5.1а, підвищення густини струму осаження в діапазоні 1–50 мА·см⁻² призводить до суттєвих змін у складі сплаву: за густини 1 мА·см⁻² осаджується чисте срібло, тоді як за вищих густин у покриттях з'являється незначна кількість кобальту (до 3 ат.%) та сліди ренію. Осадження потрійного сплаву Ag–Co–Re відбувається лише за густин струму

понад $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, коли вміст кобальту й ренію зростає монотонно зі збільшенням густини струму.

Як видно з Рис. 5.1б, співосадження металів супроводжується істотним зниженням виходу за струмом — з 85% для чистого срібла за $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ до 44% за $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Товщина отриманих покриттів становила 3–11 мкм; приріст маси зразків площею 1 cm^2 дорівнював 3–20 мг впродовж години при низьких густинах струму ($1\text{--}10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) та 15–20 мг при $20\text{--}50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ за 30 хв електролізу.

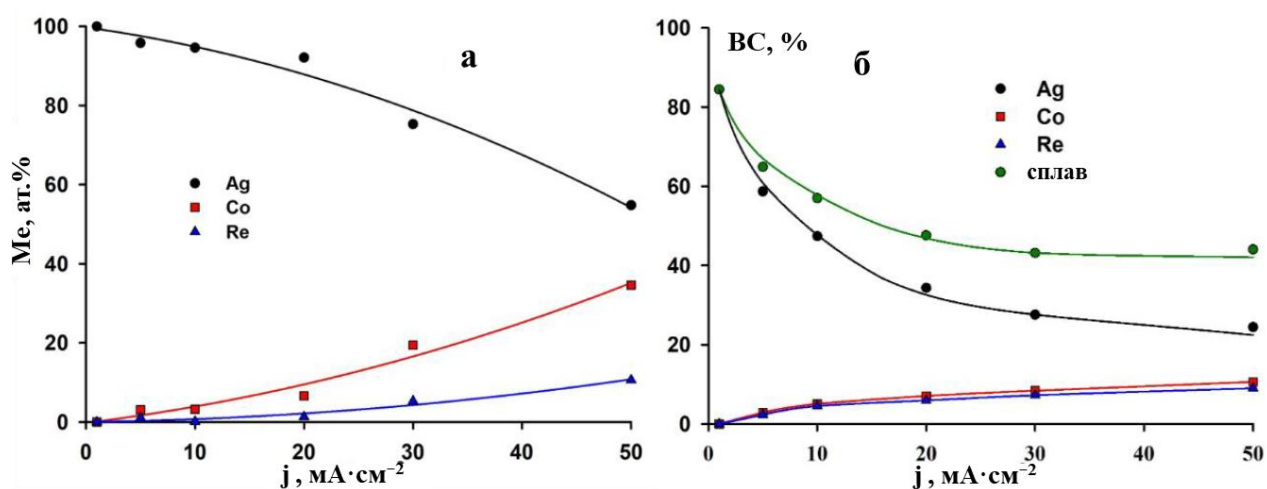


Рис. 5.1. Хімічний склад (а) та вихід за струмом (б) сплавів Ag–Co–Re, що осажені із пірофосфатно-аміачного електроліту залежно від густини струму осаження.

Співосадження металів у сплави досліджували методом стаціонарної вольтамперометрії. На Рис. 5.2 показано експериментальні та парціальні вольтамперні криві для сплаву Co–Re за такого ж співвідношення компонентів у розчині, як і в цільовому трикомпонентному сплаві Ag–Co–Re, але без додавання срібла. Вольтамперограма бінарного сплаву має одне згладжене граничне плато струму, форма якого зумовлена інтенсивним виділенням водню на поверхні зростаючого електрокаталітично активного сплаву. Потенціал початку осаження сплаву Co–Re становить -0.83 V . Парціальні вольтамперні криві свідчать про те, що кобальт і реній осаджуються у сплав за

умов дифузійного контролю, а збільшення граничного струму пояснюється перемішуванням приелектродного шару бульбашками водню.

В електроліті для осадження потрійного сплаву концентрація іонів срібла є найнижчою, проте форма вольтамперної кривої принципово змінюється. Загальна вольтамперограма зміщується в бік більш негативних потенціалів приблизно на 170 мВ. Це зміщення можна пояснити тим, що розряд диціаноаргентатного комплексу $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ у цьому розчині відбувається за більш високої перенапруги, ніж можна було б очікувати за даними [155] для розчинів без надлишку ціаніду. Як і очікувалося, більш електропозитивний метал (срібло) відновлюється на електроді першим, а подальше осадження кобальту та ренію у потрійний сплав відбувається вже на поверхні срібла. Потенціал початку осадження потрійного сплаву становить $-1,05$ В.

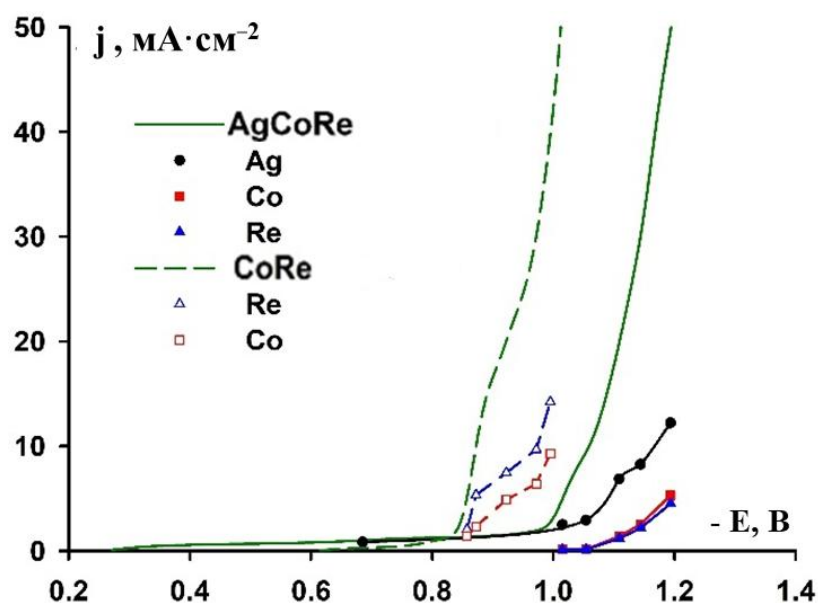


Рис. 5.2. Стаціонарна вольтамперна крива осадження сплаву Ag–Co–Re та парціальні криві відновлення срібла, кобальту та ренію в сплав, а також стаціонарна та парціальні вольтамперограми для сплаву Co–Re.

Срібло характеризується високою перенапругою виділення водню, що є важливим у нашому випадку, оскільки сплави Co–Re осаджуються з водних розчинів у діапазоні потенціалів виділення водню. Під час утворення сплаву відновлення водню слід розглядати не лише як небажану побічну реакцію, але

й як джерело адсорбованих адатомів водню на поверхні, які сприяють хімічному відновленню ренію до металевого стану [142, 156]. Таким чином, співосадження трьох металів спостерігається в момент досягнення граничного струму для іонів срібла, коли вихід за струмом срібла знижується, і реалізуються умови для виділення водню та, відповідно, для формування сплаву Co–Re.

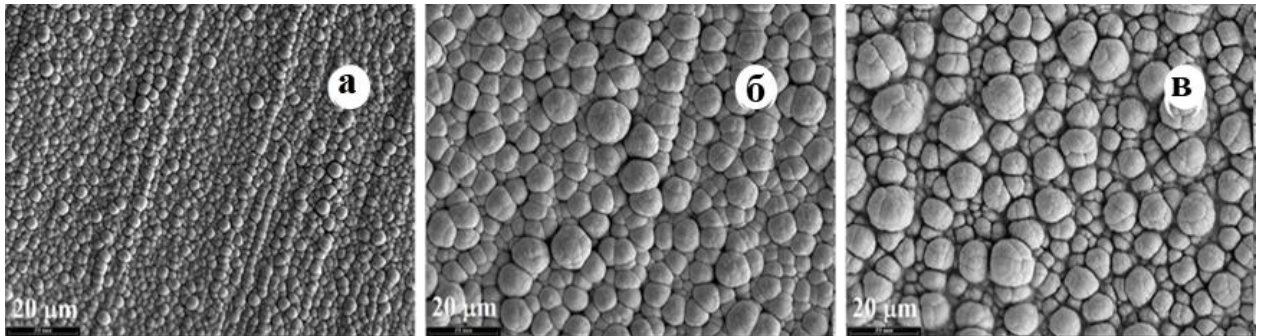


Рис. 5.3. Морфологія поверхні сплавів Ag–Co–Re, осаджених з пірофосфатно-аміачного електроліту за густин струму 10, 30 та 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Із пірофосфатно-аміачного електроліту осаджуються щільні покриття сферолітної морфології. У цьому розчині не спостерігається контактного обміну, тому немає необхідності завантаження катода під струмом, а покриття мають високу адгезію до мідної підкладки. З підвищенням густини струму осадження в діапазоні 10–50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ розмір сферолітів збільшується з 1–2 мкм до 5–7 мкм, а зовнішній вигляд покриттів змінюється від напівблискучого до світло-сірого.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що в пірофосфатно-аміачному електроліті переважає процес електроосадження срібла. Осадження потрібного сплаву Ag–Co–Re супроводжується значним зниженням виходу за струмом, а висока концентрація перренату калію в розчині (на межі розчинності) забезпечує утворення покриттів, які містять не більше ніж 11 ат.% ренію.

5.2. Електроосадження з цитратного електроліту

У попередньому дослідженні [84] показано, що в лужному цитратному електроліті за умов інтенсивного механічного перемішування можна отримати сплави з високим вмістом ренію (63–78 ат.%) і високим виходом за струмом (до 68,6%). За співвідношення концентрацій іонів металів у розчині $\text{Co:Re} = 10:1$ перемішування забезпечує ефективне підведення іонів перренату до електроду, запобігає дифузійному контролю реакції та не допускає осадження ренію в умовах граничного струму. Незважаючи на низьку концентрацію ReO_4^- у розчині ($0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), процес осадження ренію є домінуючим.

Концепція розроблення електроліту для електроосадження трикомпонентного сплаву Ag-Co-Re на основі лужного цитратного електроліту, призначеного для осадження сплаву Co-Re , передбачає:

- введення до складу електроліту комплексів срібла $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ у концентраціях, на порядок нижчих за концентрацію іонів ренію ($0,001\text{--}0,003 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), з метою отримання покриттів, у яких срібло виконує роль добавки, а не основного компоненту сплаву;
- перемішування розчину, необхідне для осадження сплаву Co-Re , яке одночасно запобігає утворенню градієнта концентрації іонів срібла та забезпечує рівномірний доступ електроліту до поверхні електроду.

Додавання електропозитивного срібла навіть у низьких концентраціях (Рис. 5.4а) суттєво знижує вміст ренію у сплаві, тоді як вміст кобальту зростає від 27,5 ат.% у бінарному сплаві Co-Re до 35,8–43,3 ат.% у потрійному Ag-Co-Re . При концентрації срібла $0,003 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ у розчині формується сплав, у якому срібло є головним компонентом (58,3 ат.%), а вміст ренію не перевищує 3,5 ат.%.

Оскільки відновлення ренію робить основний внесок у загальний вихід за струмом, зниження його вмісту у покритті призводить до зменшення виходу за струмом сплаву. Водночас парціальний вихід за струмом кобальту та срібла зростає зі збільшенням концентрації комплексу $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в електроліті, що

дозволяє отримувати покриття із загальним виходом за струмом 42,2–56,6 % у всьому дослідженому діапазоні електроосадження потрійного сплаву.

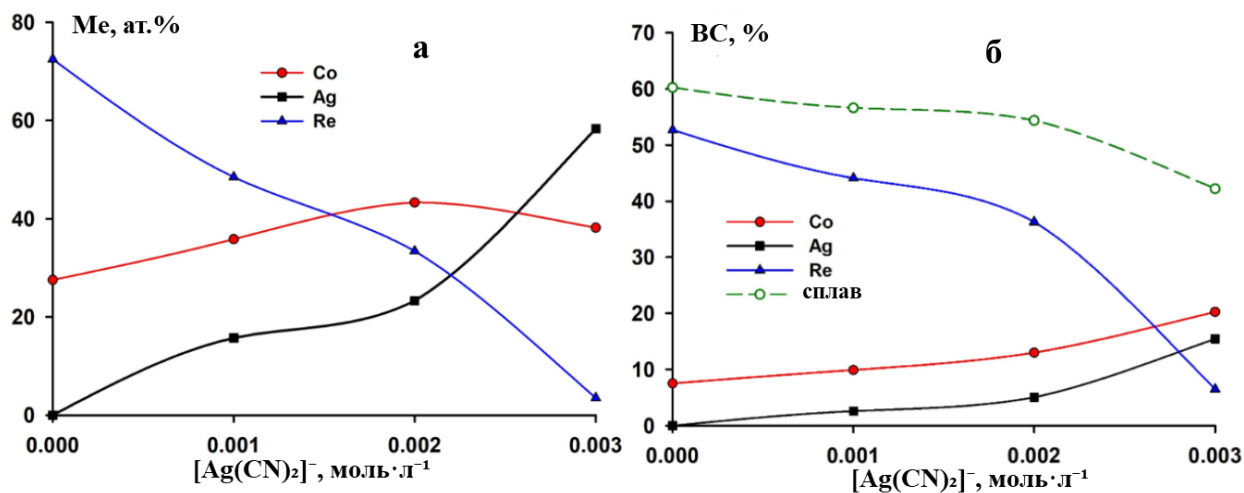


Рис. 5.4. Хімічний склад (а) та вихід за струмом (б) сплавів Ag–Co–Re, що осаджені із цитратного електроліту за густини струму $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, залежно від концентрації комплексу срібла.

Товщина покриттів становила 3–8 мкм; приріст маси зразків площею 1 cm^2 становив 6–9 мг впродовж 1 год електролізу в усьому діапазоні густин струму.

Вольтамперометричні дослідження електроосадження бінарного сплаву Co–Re (Рис. 5.5) показують, що за густин струму $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ і вище осадження ренію відбувається на граничному струмі, тоді як парціальна густина струму відновлення кобальту є дуже низькою — $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, і залишається практично сталою. Додавання комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ навіть в концентрації $0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ підвищує перенапругу процесу на 150 мВ, а при концентрації $0,003 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — на 170 мВ.

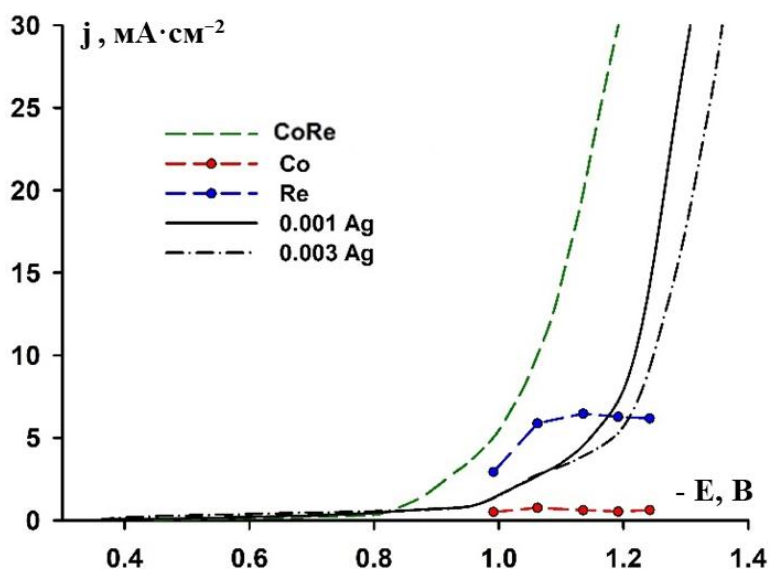


Рис. 5.5. Стаціонарна вольтамперна крива осадження сплаву Co–Re та парціальні криві співосадження Co й Re в бінарний сплав; вольтамперні криві осадження сплаву Ag–Co–Re (конц. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0,001$ та $0,003$ моль·л $^{-1}$).

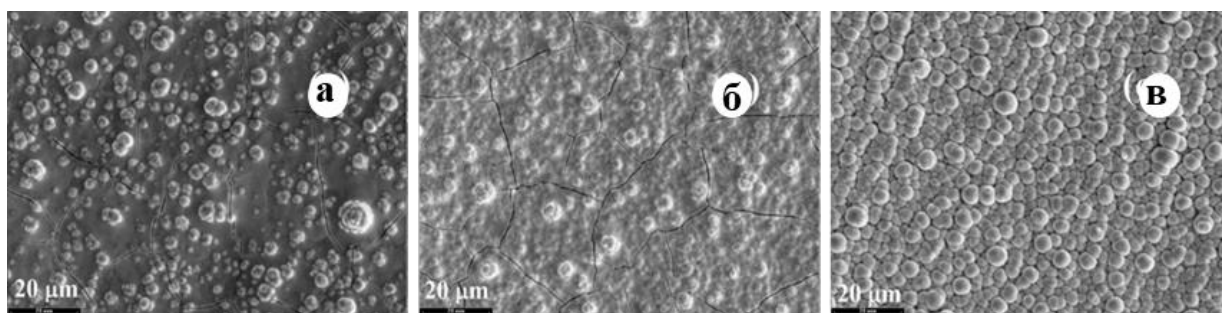


Рис. 5.6. Морфологія поверхні сплавів Ag–Co–Re, що осаджені із цитратного електроліту за густини струму $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ і концентрацій $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$: $0,001$ (а), $0,002$ (б) та $0,003$ моль·л $^{-1}$ (в).

З цитратного електроліту осаджуються рівномірні покриття з гарною адгезією до підкладки. Зі збільшенням вмісту срібла зовнішній вигляд змінюється від напівблискучого покриття за найнижчої концентрації срібла до світло-сірого за найвищої. Із підвищенням концентрації іонів срібла в розчині спостерігається поступовий перехід: гладкі покриття з поодинокими сферолітами, характерні для бінарних сплавів Co–Re, поступово трансформуються у сферолітичну морфологію, притаманну потрійному сплаву. Така морфологія подібна до тієї, що спостерігалася під час осадження з пірофосфатно-аміачного електроліту.

5.3. Рентгенофазовий аналіз

Для встановлення фазового складу та впливу компонентного складу на кристалічну структуру електроосаджених покриттів Ag–Co–Re було проведено рентгенофазовий аналіз. На Рис. 5.7 наведено рентгенівські дифрактограми покриттів із найвищим вмістом срібла, на яких спостерігаються чітко виражені піки кристалічних фаз. Із зменшенням вмісту срібла від 94,6 до 75,3 ат.% та збільшенням вмісту кобальту від 3,2 до 19,4 ат.% інтенсивність піків зменшується, а їх ширина збільшується, що свідчить про зменшення розміру кристалітів. Відповідно до закону Вегарда, дифракційний пік сплаву має бути розташованим між відповідними піками складових металів. Пік при $17,74^\circ$ знаходиться між піком (111) Ag та (100) гексагонального Co (які розташовані при $17,33^\circ$ та $18,856^\circ$ згідно з *JCPDS 87-0720* та *05-0727*), що може свідчити про його належність до (111) піку сплаву Ag–Co. Однак, оскільки система не містить чистого кобальту, необхідно враховувати присутність ренію в покритті. Реній має необмежену розчинність у кобальті, але не змішується зі сріблом в рівноважних умовах [34, 107]. Зсув дифракційного кута в бік менших значень порівняно з чистим кобальтом пояснюється розширенням ґратки внаслідок утворення електролітичного сплаву Co–Re. Отже, пік, що спостерігається на дифрактограмі слід інтерпретувати як той, що відповідає нанокристалічному сплаву Ag–Co–Re.

Аналогічний підхід застосовано до піку при $19,87^\circ$, що розташований між (200) ГЦК-Ag ($20,037^\circ$) та твердим розчином ренію у ГЦК-Co ($19,959^\circ$; *JCPDS 15-0806*). Можливість електроосадження кобальту одночасно в обох алотропних формах під час співосадження зі сріблом була показана в наступних роботах [132, 133]. Оскільки кути дифракції для (111) ГЦК-Co ($2\theta = 19,959^\circ$) та (002) ГЦУ-Co ($2\theta = 20,193^\circ$) практично збігаються, для розрахунків використано (111) ГЦК-Co згідно з літературними даними [71, 78].

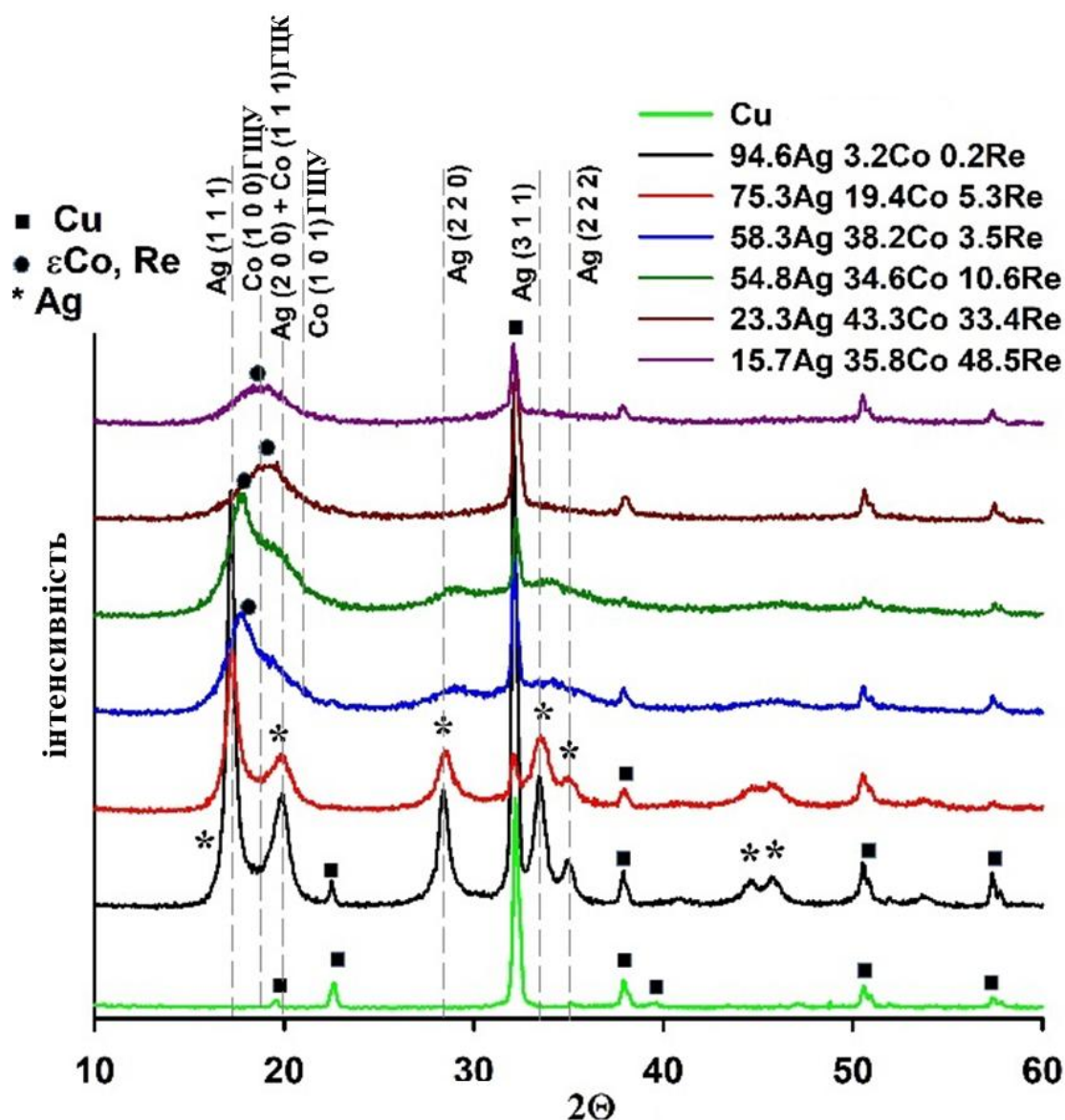


Рис. 5.7. Рентгенівські дифрактограми сплавів Ag–Co–Re залежно від вмісту компонентів у покритті (ат.%).

Для всіх отриманих дифрактограм були розраховані зміни дифракційного кута, параметрів ґратки a та c , розміру кристалітів і міжплощинних відстаней залежно від вмісту металів у покритті для ГЦК та ГЦУ ґраток. Результати наведено на Рис. 5.8. Розділення піків і розрахунок параметрів ґратки виконано за допомогою програми *Origin 10.0*. Розмір кристалітів було розраховано за рівнянням Шеррера (2.8).

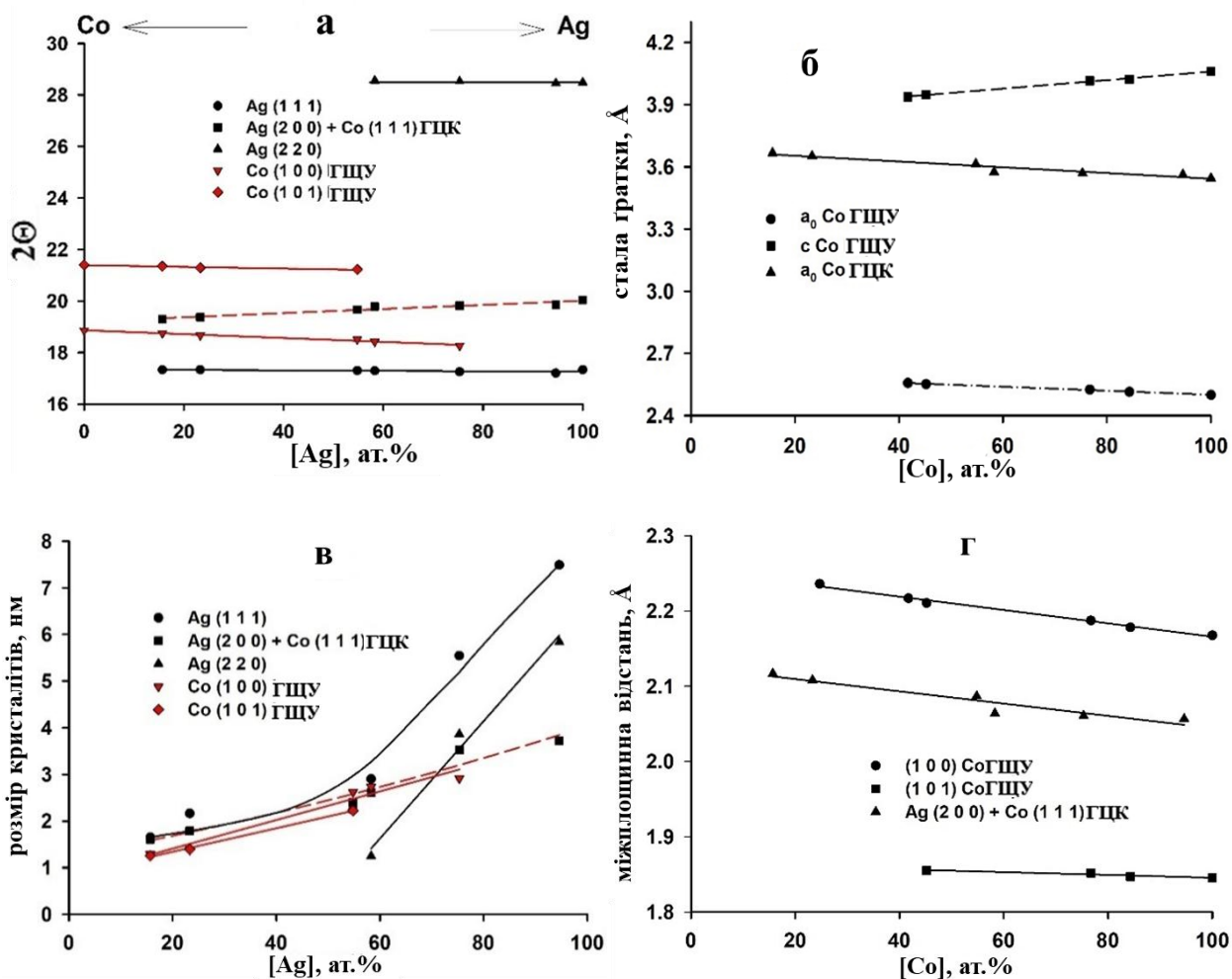


Рис. 5.8. Залежність дифракційного кута (а), параметрів ґратки кобальту (б), розміру кристалітів (в) та міжплощинних відстаней (г) від вмісту металів у покритті.

На Рис. 5.8а показано залежність дифракційного кута від вмісту срібла, за припущення, що решта сплаву становить твердий розчин ренію в обох алотропних модифікаціях кобальту. Видно, що дифракційний кут зменшується порівняно зі значенням для чистого гексагонального кобальту на площинах (100) та (101), що свідчить про розширення кристалічної ґратки під час утворення твердого розчину Co–Re. Для срібла значення 2θ на площинах (111) та (220) залишаються сталими. Кути дифракції для ГЦК-Ag (200) та ГЦК-Co (111) практично збігаються [78]. Враховуючи, що положення піків срібла не змінюється, спостережуване зменшення значення 2θ для цього піку

можна пояснити деформацією ґратки ГЦК-Co (111) у процесі утворення твердого розчину Co–Re.

Оскільки положення піків срібла не змінюється зі складом сплаву, можна стверджувати, що стала ґратки срібла відповідає значенню для чистого металу $a = 4,077 \text{ \AA}$. На Рис. 5.8б наведено результати розрахунків параметрів ґратки лише для кобальту в обох модифікаціях. Для гексагонального кобальту спостерігається анізотропна деформація ґратки — розширення в базальній площині (a_0) та стискання вздовж осі c . Для гранецентрованої кубічної модифікації кобальту також спостерігається збільшення параметра ґратки, що є наслідком утворення твердого розчину з елементом, який має більший атомний радіус, тобто ренієм. Це також підтверджується розрахованими змінами міжплощинних відстаней, показаними на Рис. 5.8г, порівняно з чистим кобальтом.

Як видно з Рис. 5.8в, зі зменшенням вмісту срібла в покритті та збільшенням кількості кобальту й ренію розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера (2.8), також зменшується, що підтверджує формування нанокристалічних сплавів Ag–Co–Re.

5.4. Електрокаталітичні властивості сплавів

5.4.1 Реакція виділення водню

Бінарні сплави Co–Re є ефективними електрокаталізаторами реакції виділення водню [84, 85]. Очікувалося, що навіть незначне додавання срібла призведе до суттєвого збільшення перенапруги цієї реакції. Проте перенапруга виділення водню при сталій густині струму ($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), ΔE_{10} , залишається практично постійною на рівні 130–150 мВ як для бінарних сплавів Co–Re, так і для потрійних сплавів Ag–Co–Re з вмістом срібла до 58,3 ат.%. Подальше збільшення вмісту срібла призводить до помітного зростання перенапруги реакції виділення водню. Добре відомо, що срібло має високу перенапругу водню і не є електрокаталізатором цієї реакції [157, 158]. Водночас активність

металу, зокрема константа швидкості реакції Фольмера, може змінюватися на кілька порядків при переході від макроелектрода до масиву наночастинок [159].

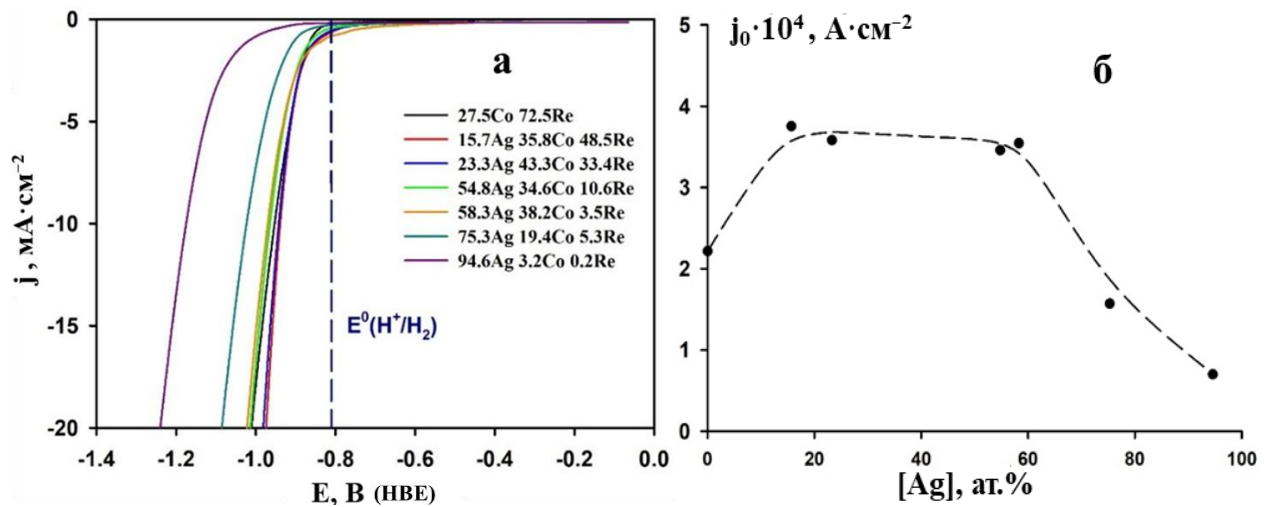


Рис. 5.9. Стаціонарні вольтамперні криві реакції виділення водню на бінарному сплаві Co–Re та потрійних сплавах Ag–Co–Re (а); залежність густини струму обміну водню від вмісту срібла (б).

На Рис. 5.9б показано залежність густини струму обміну водню від вмісту срібла, за припущення, що решта сплаву становить твердий розчин Co–Re. Видно, що значення j_0 не лише не зменшується з додаванням срібла, а навіть зростає порівняно з бінарним сплавом Co–Re. Проте в цьому випадку густина струму обміну не може вважатися однозначним критерієм оцінки електрокаталітичної активності через варіації нахилу ділянки тафеля b . Для сплаву Co–Re $b = 0,079$ В; можливі причини цього значення були обговорені у роботі [84]. Із додаванням срібла значення b змінюється в межах 0,090 – 0,127 В. Тому найбільш адекватним підходом для оцінювання електрокаталітичної активності матеріалу є розгляд сукупності таких параметрів, як високої густини струму обміну та низької перенапруги виділення водню за постійної густини струму.

Дослідження електрокаталітичної активності покриттів у реакції виділення водню показало, що властивості наноструктурованих сплавів,

отриманих електрохімічним синтезом, можуть істотно відрізнятися від властивостей окремих компонентів, отриманих у макромасштабі.

5.4.2. Реакція відновлення вуглекислого газу

Синтез-газ, суміш CO та H₂, має важливе значення в хімічному синтезі, виробництві палива, хімікатів і фармацевтичних речовин [160]. Отримання синтез-газу електролізом водних розчинів бікарбонатів є перспективною технологією, що дає змогу поєднати процес із уловлюванням CO₂ із димових газів або атмосфери, знижуючи шкідливі викиди парникових газів та підвищуючи екологічну стійкість [161-164]. Добре відомо, що наноструктуроване срібло є ефективним електрокаталізатором відновлення CO₂ із високою селективністю до утворення CO [165-169]. Оскільки кобальт та сплави Co–Re є електрокаталізаторами реакції виділення водню, їх поєднання в межах одного матеріалу може бути ефективним інструментом для регулювання співвідношення CO/H₂ у кінцевому синтез-газі.

На Рис. 5.10 наведено катодні вольтамперограми, зареєстровані в розчині 3 М K₂CO₃ зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ·с⁻¹. Крива для бінарного сплаву Co–Re не має виражених особливостей, що свідчить про перебіг лише реакції виділення водню на цьому покритті. Із підвищенням вмісту срібла у покритті з'являється плато граничного струму, пов'язане з відновленням карбонат-іонів, максимум якого спостерігається для сплаву, що містить 54,8 ат.% Ag, 34,6 ат.% Co та 10,6 ат.% Re. Подальше збільшення вмісту срібла та відповідне зменшення концентрації кобальту й ренію призводить до зниження електрокаталітичної активності та зростання катодної поляризації.

На підставі даних, наведених на Рис. 5.10, можна зробити висновок, що на катоді одночасно відбуваються дві паралельні реакції, а співвідношення їхніх швидкостей залежить від хімічного складу покриттів. Таким чином, підбираючи покриття з відповідним складом, можна цілеспрямовано

регулювати роботу електрокаталізатора для досягнення бажаного співвідношення H_2/CO у кінцевому синтез-газі.

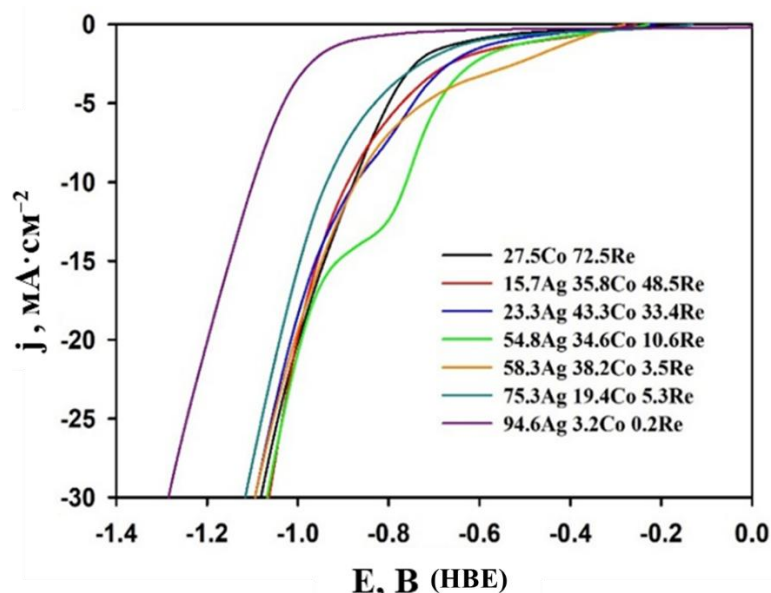


Рис. 5.10. Вольтамперограми відновлення карбонат-іонів CO_3^{2-} та виділення водню на отриманих сплавах.

5.5. Корозійні властивості сплавів

Дослідження корозійної поведінки сплавів Ag–Co–Re показало, що введення срібла істотно впливає на стійкість покриттів у лужному середовищі.

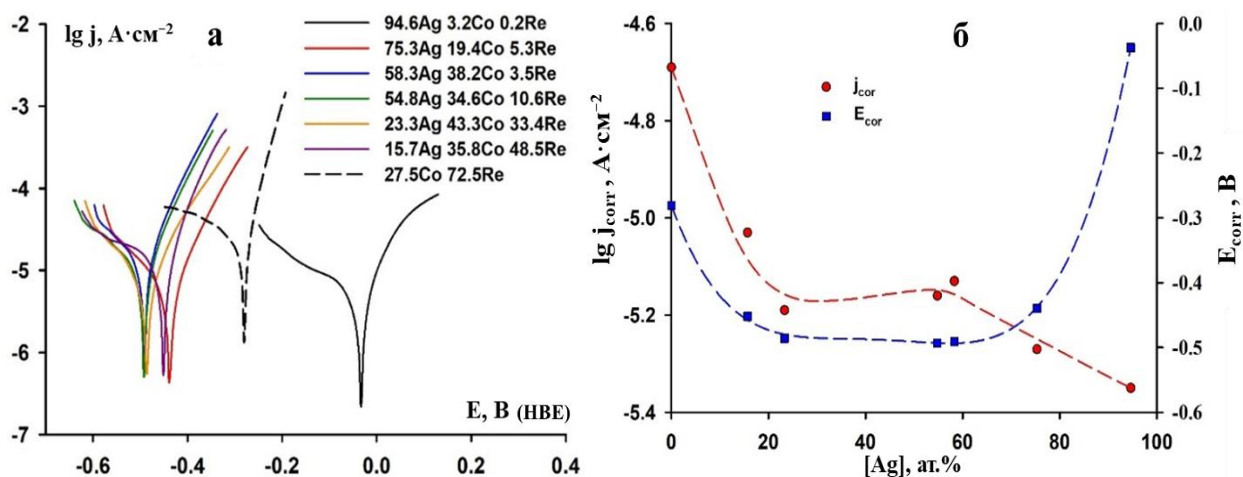


Рис. 5.11. Вольтамперограми корозії сплавів у розчині 1 М КОН (а); залежність густини корозійного струму та потенціалу від вмісту срібла в сплаві (б).

На Рис. 5.11 наведено вольтамперограми корозії сплавів у розчині 1 М КОН та залежність густини корозійного струму й потенціалу від вмісту срібла в покриттях. Як видно, покриття з найвищим вмістом срібла характеризується найбільш позитивним корозійним потенціалом $-0,037$ В (відн. до насиченого водневого електрода) та найнижчим значенням корозійного струму $\lg(j_{\text{corr}}) = -5,35$. Для порівняння, вольтамперограма бінарного сплаву Co–Re за тих самих експериментальних умов показує $E_{\text{corr}} = -0,281$ В та найвище значення корозійного струму $\lg(j_{\text{corr}}) = -4,69$ [84].

Криві для наноструктурованих сплавів із проміжним складом демонструють суттєво більш негативні корозійні потенціали — у межах від $-0,439$ В до $-0,493$ В. Проте за величиною корозійного струму ці покриття займають проміжне положення між твердим розчином Co–Re та майже чистим сріблом. Більше того, у досить широкому діапазоні складу металів густину корозійного струму j_{corr} можна вважати практично сталою.

Таким чином, навіть за збільшення частки кобальту й ренію, сплави Ag–Co–Re зберігають високу корозійну стійкість у лужному середовищі.

5.6. Висновки до розділу 5

Електрохімічним методом уперше синтезовано тернарні наноструктуровані покриття Ag–Co–Re у широкому діапазоні складів: 15,7–94,6 ат.% Ag; 3,2–35,8 ат.% Co та 0,2–48,5 ат.% Re при виході за струмом 42–85%. Така варіабельність складу досягнута двома підходами: введенням перренат-іонів до пірофосфатно-аміачного електроліту та введенням діціаноаргентатного комплексу до цитратного електроліту.

Вольтамперометричне дослідження кінетики осадження тернарного сплаву показало, що паралельно відбувається відновлення комплексів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ до металевого срібла та індукованого співосадження Co–Re. Кобальт виконує роль металу-медіатора — без нього включення ренію у срібну матрицю у порівнянних кількостях неможливе.

Рентгенофазовий аналіз показав, що при зменшенні вмісту срібла структура покриттів змінюється від кристалічного ГЦК-Ag до наноструктурованих сплавів Ag-Co-Re, в яких реній утворює тверді розчини у ГЦУ-Co та ГЦК-Co.

Наноструктуровані сплави Ag-Co-Re характеризуються перенапругою РВВ 130–150 мВ у 1 М КОН, причому густина струму обміну в окремих випадках перевищує значення для бінарного Co-Re. Зниження електрокаталітичної активності спостерігається лише для покриттів із вмістом срібла $\geq 75,3$ ат. %.

У розчині 3 М K_2CO_3 покриття виявляють електрокаталітичну активність у відновленні CO_2 з утворенням синтез-газу ($CO + H_2$). Поєднання наноструктурованого срібла, селективного до утворення CO, зі сплавом Co-Re, активним у РВВ, дає змогу регулювати співвідношення CO/H_2 .

Покриття демонструють високу корозійну стійкість у 1 М КОН: густина корозійного струму зменшується від $2,0 \cdot 10^{-5}$ до $4,5 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻² зі збільшенням вмісту срібла від 15,7 до 94,6 ат. %, що підтверджує стабілізуючу роль срібного компонента в лужному середовищі.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі комплексно розв'язано актуальну наукову задачу з електрохімічного формування нових функціональних матеріалів – бінарних (Ag–Re, Co–Re) та тернарних (Ag–Co–Re) наноструктурованих сплавів.

1. Розроблено екологічні моно- та полілігандні електроліти (диціаноаргентатно-перренатний, диціаноаргентатно-цитратний та пірофосфатно-аміачний), і встановлено закономірності співосадження в сплав срібла з ренієм та срібла з кобальт-ренієм, як перспективних функціональних покриттів, тонких плівок, модифікуючих поверхню матеріалів, для низки технологічних застосувань.

2. На основі боратно-фосфатно-карбонатного електроліту функціонального сріблення розроблено диціаноаргентатно-перренатний електроліт для електроосадження сплавів Ag–Re. Встановлено змішаний дифузійно-кінетичний контроль процесу співосадження з енергією активації $65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, визначеною за температурною залежністю густини струму обміну в координатах Арреніуса. Виявлено протилежну дію етаноламінових добавок: ТЕА гальмує електродний процес через адсорбцію на катоді, тоді як МЕА прискорює його та стабілізує срібний анод, ймовірно, через утворення полілігандного комплексу з іонами Ag(I) . Покриття з ванн, модифікованих МЕА, містять більше ренію, ніж без добавок.

3. Регулюючи склад електроліту шляхом зміни співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ на два порядки (в інтервалі від 0,1 до 10) отримано якісні покриття товщиною 2–15 мкм із вмістом ренію від 0,15 до 13,5 мас.% при виході за струмом 66–98%. Встановлено, що зменшення густини струму, підвищення температури та збільшення співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{ReO}_4^-]$ діють узгоджено у напрямку підвищення вмісту ренію, причому закономірність зменшення вмісту ренію зі зростанням густини струму відтворюється у всьому діапазоні температур (20–60 °C) і не залежить від перемішування.

4. Рентгенофазовий аналіз підтвердив входження ренію у ГЦК-гратку срібла у формі твердого розчину заміщення з розширенням параметра елементарної комірки від 4,077 до 4,096 Å та зменшенням розміру кристалітів від 35,05 до 28,75 нм зі зростанням вмісту ренію. Мікротвердість покриття Ag–13,5Re у півтора раза перевищує твердість чистого електролітичного срібла (116 проти $75 \text{ кг}\cdot\text{мм}^{-2}$) із лінійною залежністю у координатах Голла–Петча. На дифрактограмах покриттів із найвищим вмістом ренію виявлено додаткові піки, які можуть відповідати ReO_3 та/або Re_2O_7 .
5. Визначено «діапазон функціонального електроосадження» ($j = 2,5\text{--}6 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, $t = 19\text{--}33 \text{ }^\circ\text{C}$), у межах якого формуються покриття з $0,7\text{--}1,5 \text{ мас.}\%\text{Re}$, що зберігають стабільні механічні та електричні характеристики у широкому температурному інтервалі.
6. Для осадження сплавів Co–Re вперше використано полілігандний пірофосфатно-аміачний електроліт, який забезпечив вміст ренію $17,7\text{--}43,8 \text{ ат.}\%$ при виході за струмом $46\text{--}76 \%$. Методом вольтамперометрії показано, що співосадження металів перебігає із змішаним дифузійно-кінетичним контролем із попередньою хімічною стадією дисоціації комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$. Максимум включення ренію припадає на $j = 10 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, що відповідає першому граничному плато.
7. Показано, що структура покриттів Co–Re — нанокристалічна ($6\text{--}8 \text{ нм}$), з формуванням твердих розчинів ренію одночасно в ГЦУ- та ГЦК-кобальті. Параметри ґратки монотонно зростають із підвищенням вмісту ренію внаслідок більшого атомного радіуса Re порівняно з Co. Встановлено, що найвища електрокаталітична активність у РВВ ($j_0 = 1,0\cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$) та максимальна здатність до абсорбції водню ($2,3\cdot 10^{-4} \text{ моль(Н)/г}$, або $2,1\text{--}6,1 \text{ ат.}\%\text{H}$) припадають на один і той самий склад — $\sim 30 \text{ ат.}\%\text{Re}$, що відповідає стехіометрії інтерметаліду ReCo_2 , ґратка якого є сприятливою для акумулювання водню. Подальше збільшення вмісту ренію призводить до зниження активності.

8. Вперше реалізовано синтез тернарних покриттів Ag–Co–Re, які раніше не були описані в літературі. Два електроліти: пірофосфатно-аміачний і цитратний, дозволили охопити діапазон 15,7–94,6 ат.% Ag, 3,2–35,8 ат.% Co, 0,2–48,5 ат.% Re. Кобальт виконує подвійну роль металу-медіатора: індукує електроосадження ренію та забезпечує структурну сумісність між незмішуваними сріблом і ренієм. За даними РФА, покриття є двофазним сплавом, що містить: нанокристалічне ГЦК-Ag (1–7 нм) та твердий розчин Co–Re в ГЦУ- і ГЦК-модифікаціях.

9. Дослідження електрокаталітичних властивостей тернарних покриттів Ag–Co–Re показало, що перенапряга РВВ становить 130–150 мВ і не зростає при введенні каталітично менш активного срібла, а густина струму обміну в окремих складах навіть перевищує значення для бінарного Co–Re. Ті ж покриття проявляють активність у відновленні CO₂ в розчині 3 М K₂CO₃ з утворенням синтез-газу (CO + H₂), причому найвищий струм відновлення зафіксовано для покриття з 54,8 ат.% Ag. Корозійна стійкість покриттів у 1 М КОН зростає зі збільшенням частки срібла: густина корозійного струму знижується від $2,0 \cdot 10^{-5}$ до $4,5 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻² при зміні вмісту Ag від 15,7 до 94,6 ат.%.

10. Узагальнення результатів дозволило встановити, що реній визначає як структурні, так і функціональні характеристики покриттів у всіх трьох системах: його присутність зумовлює формування нанокристалічної структури зі зміцненням за механізмом Голла–Петча, підвищує корозійну стійкість та електрокаталітичну активність. Змінюючи вміст ренію, можна цілеспрямовано змінювати функціональне призначення покриття: електроконтактне (0,7 – 1,5 мас.% Re в Ag–Re), зміцнене електроконтактне або антифракційне (до 13,5 мас.% Re), електрокаталітичне для РВВ із здатністю до абсорбції водню (~30 ат.% Re в Co–Re) або біфункціональне — для одночасного генерування CO та H₂ із керованим співвідношенням (Ag–Co–Re).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Берсірова, О. Л.; Бик, С. В.; Кублановський, В. С. Електроосадження срібла: *Монографія. МІЦ МЕДІНФОРМ*: Київ, **2013**; 168 с. ISBN 978-966-409-123-4.
http://www.ionc.kiev.ua/deposite/Ag_electrodeposition.pdf
2. Bersirova, O.; Kublanovsky, V.; Emelianov, V.; Anufriev, L. Electrodeposition of Functional Silver Coatings from Borate-Phosphate-Carbonate Baths. *Chemija* **2003**, 14, 16–21. <https://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2003/1/C-16.pdf>
3. Bersirova, O.; Kublanovsky, V.; Cesiulis, H. Electrochemical Formation of Functional Silver Coatings: Nanostructural Peculiarities. *ECS Transactions* **2013**, 50, 155–163. <https://doi.org/10.1149/05052.0155ecst>
4. Hamdi, R.; Rached, A.; Massoudi, I.; Al-Zuraie, R.; Al-Hamad, K.; Al-Otaibi, A.; Flemban, T.; Alonizan, N.; Ghrib, T. Electrodeposition Study of Silver: Nucleation Process and Theoretical Analysis. *Journal of Electronic Materials* **2021**, 50, 5507–5513. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09055-8>
5. Burkat, G. K.; Safronova, I. V. Electrodeposition of Silver from Dicyanoargentate Electrolyte in the Presence of Nanocarbon Additives. *Modern Problems of Science and Education* **2014**, 2, 1–8. <https://s.science-education.ru/pdf/2014/2/513.pdf>
6. Bersirova, O. L.; Kublanovskii, V. S. Crystalline Roughness as a Morphological Characteristic of the Surface of Electroplated Silver Coatings. *Rus. Journal of Applied Chemistry* **2009**, 82, 1944–1948. <https://doi.org/10.1134/S1070427209100081>
7. Bersirova, O.; Kublanovsky, V.; Bersirov, S. Modeling the Composition of the Pre-Cathode Layer in Dicyanoargentate Buffer Electrolyte without Excess Ligand. In *Proceedings of the 12th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2022)*, Krakow, Poland, 11–16 September **2022**. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934447>

8. Bersirova, O.; Kublanovsky, V. Electrochemical Behavior of Silver in Dicyanoargentate Electrolytes. *In Proceedings of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*, Zatoka, Ukraine, 10–15 September 2017. <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=8190157>
9. Jasni, A. B.; Yoshihara, S. Electrodeposition of Silver in Cyanide-Free Solution Containing Pyrimidine Derivative as a Complexing Agent. *Journal of The Electrochemical Society* **2023**, 170, 092504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acf6e3>
10. Bersirova, O. L.; Kublanovsky, V. S. Electrolytic Nickel–Rhenium Alloys: Synthesis, Structure and Corrosion Properties. *Materials Science* **2019**, 54, 506–511. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00211-4>
11. Kuznetsov, V. V.; Gamburg, Y.; Zhulikov, V. V.; Krutskikh, V. M.; Filatova, E. A.; Trigub, A. L.; Belyakova, O. A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and Electroless NiReP Alloys as Cathode Materials for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta* **2020**, 354, 136610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136610>
12. Cao, H.; Hu, L.; Zhang, H.; Hou, G.; Tang, Y.; Zheng, G. The Significant Effect of Supporting Electrolytes on the Galvanic Deposition of Metallic Rhenium. *International Journal of Electrochemical Science* **2020**, 15, 6769–6777. <https://doi.org/10.20964/2020.07.53>
13. Silver Based Materials. Electrical Contacts Wiki, **2023**. https://www.electrical-contacts-wiki.com/index.php?title=Silver_Based_Materials
14. Zangari, G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings* **2015**, 5(2), 195–218. <https://doi.org/10.3390/coatings5020195>
15. Cameron, D. S. Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Application|Silver. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Garcke, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2009**; pp. 876–882. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00064-2>

16. Balakai, V. I.; Arzumanova, A. V.; Starunov, A. V.; Balakai, I. V. Properties of Electrolytic Silver-Based Alloy. *Inorganic Materials: Applied Research* **2018**, *9*, 947–953. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050027>
17. Ksiezarek, S.; Woch, M.; Klir, T.; Kołacz, D.; Karpiński, M.; Rudnicki, K. Environmentally Friendly Silver-Based Contact Materials. *Ores and Non-Ferrous Metals* **2012**, *57*, 549–555.
18. Kuzmar, I.; Lanin, V.; Pas, N.; Khmyl, A. Composite Electroplated Coatings Based on Silver for Electronic Products. *Technology of Electronics Industry* **2006**, *6*, 58–60.
19. Bogush, N. V.; Khmyl, A. A.; Kushner, L. K.; Dezhkunov, N. V. Composition, Structure and Functional Properties of Silver-Tungsten Composition Electrochemistry Coatings Formed with the Help of Ultrasound. *Doklady BGUIR* **2021**, *19*, 23–31. <https://doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-6-23-31>
20. Bogush, N. V.; Khmyl, A. A.; Kushner, L. K. Structure and Physical-Mechanical Properties of Silver-Tungsten Composite Coatings Obtained by Electrochemical Deposition. *Doklady BGUIR* **2017**, *107*, 54–61.
21. Shacham-Diamand, Y.; Inberg, A.; Sverdlov, Y.; Croitoru, N. Electroless Silver and Silver with Tungsten Thin Films for Microelectronics and Microelectromechanical System Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 3345. <https://doi.org/10.1149/1.1393904>
22. Bogush, V.; Inberg, A.; Croitoru, N.; Dubin, V.; Shacham-Diamand, Y. Electroless Deposition of Novel Ag–W Thin Films. *Microelectronic Engineering* **2003**, *70*, 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(03\)00414-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(03)00414-3)
23. Inberg, A.; Shacham-Diamand, Y.; Rabinovich, E.; Golan, G.; Croitoru, N. Electroless Deposited Ag–W Films for Microelectronics Applications. *Thin Solid Films* **2001**, *389*, 213–218. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00862-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00862-8)
24. Inberg, A.; Shacham-Diamand, Y.; Rabinovich, E.; Golan, G.; Croitoru, N. Material and Electrical Properties of Electroless Ag–W Thin Film.

Journal of Electronic Materials **2001**, 30, 355–359. <https://doi.org/10.1007/s11664-001-0043-x>

25. Inberg, A.; Bogush, V.; Croitoru, N.; Shacham-Diamand, Y. Electrochemical Study of the Mechanism of Ag(W) Electroless Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, D1–D4. <https://doi.org/10.1149/1.2372696>

26. Kola, A.; Geng, X.; Podlaha, E. J. Ag–W Electrodeposits with High W Content from Thiourea–Citrate Electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 761, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.002>

27. Trenkle, J. C.; Schuh, C. A.; Lund, A. C.; Cahalen, J. US Patent 20120121925 A1, **2012**.

28. Dadvand, N.; D'Urso, J.; Trenkle, J. C.; Lund, A. C.; Cahalen, J.; Schuh, C. A. WO Patent 2013040400 A1, **2013**.

29. Sadana, Y. N.; Wang, Z. Z. Electrodeposition of Gold–Rhenium Alloys from Acidic Citrate Solutions and Their X-ray Structure. *Surface and Coatings Technology* **1989**, 37, 419–434. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(89\)90080-7](https://doi.org/10.1016/0257-8972(89)90080-7)

30. Kołacz, D.; Księżarek, S.; Woch, M.; Karwan-Baczewska, J.; Staszewski, M.; Rudnicki, K.; Borkowski, P.; Sienicki, A. Nanocrystalline Ag–Re Composite as a Potential Material for Electric Contacts Fabrication. *Archives of Metallurgy and Materials* **2016**, 61, 1847–1852. <https://doi.org/10.1515/amm-2016-0298>

31. Turns, E. U. Industrial Development of the Silver-Rhenium Alloy Plating Process. *In Proceedings of the 57th National Convention of the American Electroplaters Society*, Montreal, QC, Canada, 21–25 June **1970**.

32. Jones, T. Rhenium Plating. *Metal Finishing* **2003**, 86–96, 101. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(03\)80439-7](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(03)80439-7)

33. Jones, T. Electrodeposition of the Lesser-Known Precious Metals: Osmium, Iridium, Rhodium, Rhenium, Ruthenium, Revised Edition; *Finishing Publications Ltd.*: Warrington, UK, **2005**; 214 p.

34. Karakaya, I.; Thompson, W. T. The Ag–Re (Silver–Rhenium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1988**, 9, 243–244. <https://doi.org/10.1007/BF02881272>
35. Kołacz, D.; Księżarek, S.; Woch, M.; Karwan-Baczewska, J.; Staszewski, M.; Rudnicki, K.; Borkowski, P.; Sienicki, A. Nanocrystalline Ag–Re Composite as a Potential Material for Electric Contacts Fabrication. *In Proceedings of the 27th International Conference on Electrical Contacts*, Dresden, Germany, 22–26 June **2014**; pp. 451–456. <https://ieeexplore.ieee.org/document/6857211>
36. Księżarek, S.; Woch, M.; Kołacz, D.; Kamińska, M.; Borkowski, P.; Walczuk, E. Progress in Fabrication Technology of Silver-Based Contact Materials with Particular Account of the Ag–Re and AgSnO₂Bi₂O₃ Composites. *In Proceedings of the 26th International Conference on Electrical Contacts and the 4th International Conference on Reliability of Electrical Products and Electrical Contacts*, Beijing, China, 14–17 May **2012**; pp. 186–193. <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0083>
37. Hauner, F.; Jeannot, D.; Pinard, J. AgFe and AgFe₂O₃ Contact Materials for Voltage Switcher. *In Proceedings of the 19th International Conference on Electric Contact Phenomena*, Nürnberg, Germany, 14–17 September **1998**; pp. 317–323.
38. Kołacz, D.; Księżarek, S.; Borkowski, P.; Karwan-Baczewska, J.; Lis, M.; Kamińska, M.; Juszczak, B.; Kulasa, J.; Kowalski, A.; Wierzbicki, Ł.; et al. The Influence of Mechanical Alloying and Plastic Consolidation on the Resistance to Arc Erosion of the Ag–Re Composite Contact Material. *Materials* **2021**, 14, 3297. <https://doi.org/10.3390/ma14123297>
39. Borkowski, P.; Walczuk, E.; Frydman, K.; Wojcik-Grzybek, D. Switching Properties of Contacts Made of Silver-Tungsten and Silver-Tungsten-Rhenium Composite. *In Proceedings of the 59th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, Newport, RI, USA, 22–25 September **2013**; pp. 197–206. <https://doi.org/10.1109/HOLM.2013.6651430>

40. Książarek, S.; Kołacz, D.; Czepelak, M.; Smieszek, Z.; Marszowski, K. Technological Aspects of Plastic Working of the Ag–Re (5, 8 and 10) wt.% Composite Contact Material. *Metallurgy and Metallurgical Engineering News* **2011**, *8*, 633–636.

41. Farmakovskiy, B. V.; Somkova, E. A.; Sergeeva, O. S.; Yurkov, M. A.; Tochenyuk, D. A.; Bystrov, R. Y.; Semenov, A. S.; Peskov, T. V.; Gerashchenkov, D. A. Silver-Based Alloy for Nanostructured Coatings. *Patent RU 2350673*, 27 March **2009**. <https://patenton.ru/patent/RU2350673C1.pdf>

42. Bersirova, O. L.; Kochetova, S. A.; Bondar, O. O. Synthesis and Characterization of Electrolytic Ag–Re Coatings. In *Proceedings of the 2nd International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring" (N&N-2022)*, Lviv, Ukraine, 23–25 September **2022**; pp. 57–58. https://drive.google.com/file/d/1TROnAqz8nft88hJ9adnHajWc_JEpGWa9/view

43. Shibleva, T. G.; Povetkin, V. V.; Ivanova, T. E. Electrolyte for Deposition of Silver-Rhenium Alloy. *Patent RU 2459017C1*, 20 August **2012**. <https://patenton.ru/patent/RU2459017C1>

44. Ivanov, A. F.; Kruglikov, S. S.; Mikhailova, A. N.; Ivanova, G. D.; Goncharov, V. K. Electrolyte for Coating Silver-Rhenium Alloys. *Copyright Certificate SU 627188*, 5 October **1978**. <https://patenton.ru/patent/SU627188A1>

45. Ivanov, A. F.; Ginzberg, S. A. Electrolyte for the Deposition of Silver-Based Alloys. *Patent SU 528356A1*, 15 September **1976**. <https://patenton.ru/patent/SU528356A1>

46. Khmyl, A. A.; Kushner, L. K.; Kuzmar, I. Peculiarities of the Formation of Functional Coatings Silver—Rhenium Oxides. In *Creation of New and Improvement of Existing Technologies and Equipment for Applying Galvanic and Their Replacement Coatings*, *Proceedings of the 5th Republican Scientific and Technical Seminar*, Minsk, Belarus, 22–23 December **2015**;

47. Zharsky, I. M., Dormeshkin, O. B., Chernik, A. A., Eds.; *Belarusian State Technological University*: Minsk, Belarus, **2015**; pp. 4–7.

48. Turns, E. W.; Head, J. W.; Hoffman, H. C.; Porter, A. C. Process for Lubricating a Bearing Surface. *U.S. Patent* 3,342,708, 19 September **1967**.
49. Cao, H.; Chai, D.; Wu, L.; Zheng, G. Communication—A Mechanistic Study on Electrodeposition of Rhenium from Acidic Solution of Ammonium Perrhenate. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, 164, D825. <https://doi.org/10.1149/2.0871713jes>
50. Ma, E. Alloys Created between Immiscible Elements. *Progress in Materials Science* **2005**, 50, 413–509. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.07.001>
51. Powers, M.; Derby, B.; Raeker, E.; Champion, N.; Misra, A. Hillock Formation in Co-Deposited Thin Films of Immiscible Metal Alloy Systems. *Thin Solid Films* **2020**, 693, 137692. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137692>
52. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 845–910. <https://doi.org/10.1021/cr040090g>
53. Singh, S. P.; Chellali, M. R.; Boll, T.; Gleiter, H.; Hahn, H. Nano-Alloying and Nano-Chemistry of the Immiscible Elements Fe and Cu in a FeSc–Cu Nanoglass. *Materials Advances* **2023**, 4, 2604–2611. <https://doi.org/10.1039/D3MA00167A>
54. Świątkowska-Warkocka, Z.; Pyatenko, A.; Krok, F.; Jany, B. R.; Marszałek, M. Synthesis of New Metastable Nanoalloys of Immiscible Metals with a Pulse Laser Technique. *Scientific Reports* **2015**, 5, 9849. <https://doi.org/10.1038/srep09849>
55. Pervikov, A. V.; Suliz, K. V.; Lerner, M. I. Nanoalloying of Clusters of Immiscible Metals and the Formation of Bimetallic Nanoparticles in the Conditions of Non-Synchronous Explosion of Two Wires. *Powder Technology* **2020**, 360, 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.003>
56. Bachmaier, A.; Kerber, M.; Setman, D.; Pippan, R. The Formation of Supersaturated Solid Solutions in Fe–Cu Alloys Deformed by High-Pressure

Torsion. *Acta Materialia* **2012**, *60*, 860–871.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.044>

57. Hamdan, A.; Stafford, L. A Versatile Route for Synthesis of Metal Nanoalloys by Discharges at the Interface of Two Immiscible Liquids. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3603. <https://doi.org/10.3390/nano12203603>

58. Pratama, K.; Barrirero, J.; Mücklich, F.; Motz, C. Microstructure Evolution and Mechanical Stability of Supersaturated Solid Solution Co-Rich Nanocrystalline Co–Cu Produced by Pulsed Electrodeposition. *Materials* **2020**, *13*, 2616. <https://doi.org/10.3390/ma13112616>

59. Zhang, H.; Liu, T.; Zhao, S.; Xu, Z.; Lv, Y.; Fan, J.; Han, Y. Size-Dependent Alloying Ability of Immiscible W–Cu Bimetallic Nanoparticles: A Theoretical and Experimental Study. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1047. <https://doi.org/10.3390/nano11041047>

60. Kola, A.; Podlaha, E. J. Electrodeposition of Ag–Ni–W Alloys. *ECS Meeting Abstracts* **2016**, *9*, 1566. <https://doi.org/10.1149/MA2016-02/19/1566>

61. Togasaki, N.; Okinaka, Y.; Homma, T.; Osaka, T. Preparation and Characterization of Electroplated Amorphous Gold–Nickel Alloy Film for Electrical Contact Applications. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 882–887. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.057>

62. Kato, M.; Senda, K.; Musha, Y.; Sasano, J.; Okinaka, Y.; Osaka, T. Electrodeposition of Amorphous Gold Alloy Films. *Electrochimica Acta* **2007**, *53*, 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.045>

63. Karakaya, I.; Thompson, W. T. The Ag–Co (Silver–Cobalt) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*, 259–263. <https://doi.org/10.1007/BF02869002>

64. Ved, M.; Sakhnenko, N.; Glushkova, M.; Bairachna, T. Electrodeposition of Functional Cobalt–Silver and Cobalt–Tungsten Alloys. *Chemistry & Chemical Technology* **2014**, *8*, 275. <https://doi.org/10.23939/chcht08.03.275>

65. Nasehnejad, M.; Nabiyouni, G. Studying Magnetic Properties and Surface Roughness Evolution of Ag–Co Electrodeposited Films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, 490, 165501. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165501>
66. Santhi, K.; Kumarsan, D.; Vengidusamy, N.; Arumainathan, S. Electrochemical Alloying of Immiscible Ag and Co for Their Structural and Magnetic Analyses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 433, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.020>
67. Zaman, H. Magnetoresistance Effect in Co–Ag and Co–Cu Alloy Films Prepared by Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, 145, 565. <https://doi.org/10.1149/1.1838304>
68. García-Torres, J.; Vallés, E.; Gómez, E. Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Co–Ag Granular Films. *Materials Letters* **2011**, 65, 1865–1867. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.077>
69. Kenane, S.; Chainet, E.; Nguyen, B.; Kadri, A.; Benbrahim, N.; Voiron, J. Giant Magnetoresistance in Co–Ag Granular Films Prepared by Electrodeposition. *Electrochemistry Communications* **2002**, 4, 167–170. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00296-X](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00296-X)
70. García-Torres, J.; Péter, L.; Révész, Á.; Pogány, L.; Bakonyi, I. Preparation and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co–Ag/Ag Multilayers. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 6081–6090. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.005>
71. Nasehnejad, M.; Nabiyouni, G. Structure, Magnetic Properties and Giant Magnetoresistance of Granular Cobalt–Silver Films. *Applied Physics A* **2022**, 128, 162. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05278-6>
72. Costa, J. M.; de Almeida Neto, A. F. Ag–Co Electrocatalysts for Rechargeable Lithium–O₂ Batteries: O₂ Pressure and Current Density Effects. *Electrocatalysis* **2019**, 10, 532–539. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00540-7>
73. Ved, M.; Sakhnenko, N.; Glushkova, M.; Bairachna, T. Electrodeposition of Functional Cobalt–Silver and Cobalt–Tungsten Alloys.

Chemistry & Chemical Technology **2014**, 8, 275–281.

<https://doi.org/10.23939/chcht08.03.275>

74. Glushkova, M. O.; Ved', M. V.; Sakhnenko, M. D. Corrosion Properties of Cobalt–Silver Alloy Electroplates. *Materials Science* **2013**, 49, 292–297.

<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9613-3>

75. Глушкова, М. О.; Ведь, М. В. Кінетика електрохімічного відновлення срібла і кобальту з цитратних електролітів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія **2010**, 30, 97–101.

<https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/24835>

76. Ведь, М. В.; Глушкова, М. О.; Сахненко, М. Д. Закономірності осадження сплаву срібло–кобальт з пірофосфатного електроліту. *Питання хімії та хімічної технології* **2012**, 1, 164–168.

http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2012_1_40

77. Ved, M.; Glushkova, M.; Sakhnenko, N. Catalytic Properties of Binary and Ternary Alloys Based on Silver. *Functional Materials* **2013**, 20, 87–91.

<https://doi.org/10.15407/fm20.01.087>

78. Nineva, S.; Dobrovolska, T.; Krastev, I. Properties of Electrodeposited Silver–Cobalt Coatings. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, 1397–1406.

<https://doi.org/10.1007/s10800-011-0361-5>

79. Ivanova, N. D.; Ivanov, S. V.; Boldyrev, E. I. Electrodeposition of Rhenium Coatings. *Functional Materials* **2000**, 7, 350–352.

<https://functmaterials.org.ua/contents/7-2/35.htm>

80. Naor, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157, D422. <https://doi.org/10.1149/1.3430084>

81. Naor, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E. Electrodeposition of Rhenium–Nickel Alloys from Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 6028–6035.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.003>

82. Podlaha, E. J.; Landolt, D. Induced Codeposition: II. Mathematical Modeling of Ni–Mo Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 893–899. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
83. Eliaz, N.; Gileadi, E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *In Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 42; Springer: New York, **2008**; pp. 191–301. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
84. Yapontseva, Yu. S.; Kublanovsky, V. S.; Maltseva, T. V.; Troshchenkov, Yu. N.; Vyshnevskiy, O. A. Electrodeposition, Composition and Properties of Cobalt–Rhenium Alloys Coatings. *Materials Advances* **2023**, *4*, 3662–3670. <https://doi.org/10.1039/D3MA00309D>
85. Yapontseva, Yu. S.; Maltseva, T. V.; Kublanovsky, V. S.; Vyshnevskiy, O. A.; Troshchenkov, Yu. N. Electrodeposition and Properties of Co–Re Alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2021**, *96*, 105469. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105469>
86. Barabash, O. M.; Koval, Yu. N., Eds. Crystal Structure of Metals and Alloys. *Naukova Dumka*: Kyiv, **1986**; pp. 241–242.
87. Naor, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. *ECS Transactions* **2010**, *25*, 137–149. <https://doi.org/10.1149/1.3327232>
88. Naor, A.; Eliaz, N.; Burstein, L.; Gileadi, E. Direct Experimental Support for the Catalytic Effect of Iron-Group Metals on Electrodeposition of Rhenium. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010**, *13*, D91. <https://doi.org/10.1149/1.3489532>
89. Nenastina, T.; Bairachnaya, T.; Ved, M.; Shtefan, V.; Sakhnenko, N. Electrochemical Synthesis of Catalytically Active Alloys. *Functional Materials* **2007**, *14*, 395–400.
90. Latimer, W. M. Oxidation Potentials, 2nd ed.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1952**; p. 333. <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=271066>

91. Nikolaychuk, P. A. The Potential–pH Diagram for Rhenium. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* **2022**, *7*, 100068. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100068>
92. Mittendorf, D.; West, G. A. New Processes to Produce Rhenium Metal Shapes. *Materials and Manufacturing Processes* **1998**, *13*, 749. <https://doi.org/10.1080/10426919808935296>
93. Meyer, A. R. The Electrodeposition of Rhenium. *Transactions of the IMF* **1968**, *46*, 209–212. <https://doi.org/10.1080/00202967.1968.11870073>
94. Chun, J.; Jeon, S.; Ra, K.; Chun, I. The Phase-Shift Method for Determining Langmuir Adsorption Isotherms of Over-Potentially Deposited Hydrogen for the Cathodic H₂ Evolution Reaction at Poly-Re/Aqueous Electrolyte Interfaces. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 485. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.04.012>
95. Almomani, F.; Bhosale, R. R. Nickel/Cobalt Nanoparticles for Electrochemical Production of Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 11369–11377. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.229>
96. Yapontseva, Yu. S.; Maltseva, T. V.; Kublanovsky, V. S. Corrosion Properties of Electrolytic Coatings Based on CoW, CoRe, and CoWRe Alloys. *Materials Science* **2021**, *56*, 649–653. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00477-7>
97. Ramírez, A. M. R.; Heidari, S.; Vergara, A.; Aguilera, M. V.; Preuss, P.; Camarada, M. B.; Fischer, A. Rhenium-Based Electrocatalysts for Water Splitting. *ACS Materials Au* **2023**, *3*, 177–200. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.2c00077>
98. Sabatier, P. Hydrogénations et Déshydrogénations par Catalyse. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1911**, *44*, 1984–2001. <https://doi.org/10.1002/CBER.19110440303>
99. Yu, P.; Wang, F.; Shifa, T. A.; Zhan, X.; Lou, X.; Xia, F.; He, J. Earth Abundant Materials beyond Transition Metal Dichalcogenides: A Focus on Electrocatalyzing Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Energy* **2019**, *58*, 244–276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>

100. Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y. Correlating the Hydrogen Evolution Reaction Activity in Alkaline Electrolytes with the Hydrogen Binding Energy on Monometallic Surfaces. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 1509–1512. <https://doi.org/10.1039/C3EE00045A>
101. Garcia-Garcia, R.; Ortega-Zarzosa, G.; Rincón, M. E.; Orozco, G. The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence. *Electrocatalysis* **2015**, *6*, 263–273. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0240-z>
102. Dan, M.; Suen, N.-T. Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction of Rhenium Metal and Rhenium-Based Intermetallic in Acid and Alkaline Media. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, 2021, 4085. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100666>
103. Pang, Q.; Fan, X.; Sun, K. et al. Advanced Progress of Rhenium (Re)-Based Electrode Materials in Electrocatalytic Hydrogen Evolution: A Review. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11*, 14451–14468. <https://doi.org/10.1039/D3TA02004E>
104. Jiang, A.; Chen, C.; Feng, J.; Li, Q.; Liu, W.; Dong, M. Boosting Electrocatalytic Hydrogen Evolution via Partial Oxidation of Rhenium through Cobalt Modification in Nanoalloy Structure. *Journal of Colloid and Interface Science* **2025**, 677(B), 617–625. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.08.084>
105. Yapontseva, Yu. S.; Maltseva, T. V.; Kublanovsky, V. S.; Vyshnevskiy, O. A. Electrodeposition of CoWRe Alloys from Polyligand Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *803*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.250>
106. Yapontseva, Yu. S.; Maltseva, T. V.; Kublanovsky, V. S. Electrocatalytic and Corrosion Properties of CoWRe Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* **2024**, *46*, 491–505. <https://doi.org/10.15407/mfint.46.05.0491>
107. Gorr, B.; Trindade, V.; Burk, S.; Christ, H.-J.; Klauke, M.; Mukherji, D.; Rösler, J. Oxidation Behaviour of Model Cobalt-Rhenium Alloys During Short-

Term Exposure to Laboratory Air at Elevated Temperature. *Oxidation of Metals* **2009**, 71, 157–172. <https://doi.org/10.1007/s11085-008-9133-y>

108. Mukherji, D.; Rösler, J. Co–Re-Based Alloys for High-Temperature Applications: An Overview. *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, 240, 012066. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012066>

109. Sato, J.; Omori, T.; Oikawa, K.; Ohnuma, I.; Kainuma, R.; Ishida, K. Cobalt-Base High-Temperature Alloys. *Science* **2006**, 312, 90–91. <https://doi.org/10.1126/science.1121738>

110. Lu, Q.; Rosen, J.; Zhou, Y.; Hutchings, G. S.; Kimmel, Y. C.; Chen, J. G.; Jiao, F. A Selective and Efficient Electrocatalyst for Carbon Dioxide Reduction. *Nature Communications* **2014**, 5, 3242. <https://doi.org/10.1038/ncomms4242>

111. Rhenium. *Term Paper. Studfile.* <https://studfile.net/preview/2474240/page:3/>

112. DePew, J. R.; Larson, T. L. Electrodeposition of Rhenium for Wear Resistance. *A Preliminary Report. Plating* **1970**, 475–478.

113. Valizadeh, S.; Holmbom, G.; Leisner, P. Electrodeposition of Cobalt–Silver Multilayers. *Surface and Coatings Technology* **1998**, 105, 213–217. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00457-5)

114. Gomez, E.; García-Torres, J.; Vallés, E. Electrodeposition of Co–Ag Films and Compositional Determination by Electrochemical Methods. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 602, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.040>

115. Nineva, S. L.; Dobrovolska, T. V.; Krastev, I. N. Electrodeposition of Silver–Cobalt Coatings. The Cyanide–Pyrophosphate Electrolyte. *Bulgarian Chemical Communications* **2011**, 43, 96–104.

116. Nineva, S. L.; Dobrovolska, T. V.; Krastev, I. N. Electrodeposition of Silver–Cobalt Coatings. Electrolytes. *Bulgarian Chemical Communications* **2011**, 43, 88–95.

117. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis,

4th ed.; *Springer*: New York, **2018**; 550 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>

118. Suryanarayana, C.; Grant Norton, M. X-Ray Diffraction: A Practical Approach; *Springer Science+Business Media*: New York, **1998**; 273 p. <https://doi.org/10.1017/S143192769800049X>

119. Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems; *Springer*: Berlin, **2011**.

120. Holder, C. F.; Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **2019**, 13, 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>

121. Данільченко, С. М.; Кузнецов, В. М.; Проценко, І. Ю. Рентгенодифракційні методи дослідження кристалічних матеріалів. *Навчальний посібник; Сумський державний університет*: Суми, **2019**; 138 с.

122. Мудрий, С.; Кулик, Ю. О.; Якимович, А. С. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві. *Навчально-методичний посібник; ЛНУ імені Івана Франка*: Львів, **2017**; 226 с.

123. ISO 2409:2020. Paints and Varnishes—Cross-Cut Test. *International Organization for Standardization*: Geneva, Switzerland, **2020**.

124. Brantsevich, V. K. Influence of Electrolyte Composition on the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings Based on Silver. *In Proceedings of the 48th Scientific Conference of Graduate Students, Undergraduates and Students*, Minsk, Belarus, 7–11 May **2012**; pp. 120–121.

125. Antropov, L. I. Theoretical Electrochemistry; *Mir Publisher*: Moscow, **1972**.

126. Grall, M. Electrochemical Study of Chemical Properties in Ethanolamine and Its Mixtures with Water; *CEA Fontenay-aux-Roses*: Paris, France, **1964**.

https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/065/36065597.pdf

127. Cesiulis, H.; Bersirova, O.; Valiuniene, A.; Prosycevas, I.; Baltrunas, G. Structural and Morphological Study of Silver Electrodeposits. *Materials Science* **2004**, *10*, 142–146. <https://doi.org/10.5755/j02.ms.26617>
128. Majid, C. A.; Hussain, M. A. Structural Transformations in Polycrystalline Rhenium Trioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1995**, *56*, 255–259. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00173-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00173-1)
129. Guidelli, R.; Compton, R.; Feliu, J.; Gileadi, E.; Lipkowski, J.; Schmickler, W.; Trasatti, S. Defining the Transfer Coefficient in Electrochemistry: An Assessment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86*, 245–258. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-5026>
130. Ostapets, O. O.; Yapontseva, Yu. S. Voltammetric Investigation of the Formation of Binary AgCo, CoRe and Ternary AgCoRe Alloys. In Modern Aspects of Electrochemistry. *Collective Monograph; MPBP "Gordon": Kyiv*, **2024**; p. 210. <https://doi.org/10.33609/elecimcongr.2024.09.1-210>
131. Myers, H. P.; Sucksmith, W. The Spontaneous Magnetization of Cobalt. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1951**, *207*, 427–446. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0132>
132. Armyanov, S. Crystallographic Structure and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt and Cobalt Alloys. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 3323–3335. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00408-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00408-4)
133. Ma, X.; Ma, Y.; Nolan, A. M.; Bai, J.; Xu, W.; Mo, Y.; Chen, H. Understanding the Polymorphism of Cobalt Nanoparticles Formed in Electrodeposition — An In Situ XRD Study. *ACS Materials Letters* **2023**, *5*, 979–984. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00861>
134. ASTM PDF-01-077-7453 (hcp-Co). <https://icdd.com>
135. ASTM PDF-00-015-0806 (fcc-Co). <https://icdd.com>
136. Vincenzo, A.; Cavallotti, P. L. Growth Modes of Electrodeposited Cobalt. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4079–4089. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.001>

137. Crivello, J.-C.; Breidi, A.; Joubert, J.-M. χ and σ Phases in Binary Rhenium–Transition Metal Systems: A Systematic First-Principles Investigation. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 3674–3686. <https://doi.org/10.1021/ic302142w>
138. Levy, O.; Jahnátek, M.; Chepulskii, R. V.; Hart, G. L. W.; Curtarolo, S. Ordered Structures in Rhenium Binary Alloys from First-Principles Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 158–163. <https://doi.org/10.1021/ja1091672>
139. Rae, C. M. F.; Reed, R. C. The Precipitation of Topologically Close-Packed Phases in Rhenium-Containing Superalloys. *Acta Materialia* **2001**, 49, 4113–4125. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00265-8)
140. Köster, W.; Horn, E. Zustandsbild und Gitterkonstanten der Legierungen des Kobalts mit Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium. *International Journal of Materials Research* **1952**, 43, 444–449. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1952-431206>
141. Cimino, A.; De Angelis, B. A.; Gazzoli, D.; Valigi, M. Z. Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Thermogravimetry (TG) of Pure and Supported Rhenium Oxides. 1. Pure Rhenium Compounds. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1980**, 460, 86–98. <https://doi.org/10.1002/zaac.19804600109>
142. Yapontseva, Yu. S.; Zaichenko, V. N.; Kublanovsky, V. S.; Gorobets, O. Yu.; Troshchenkov, Yu. M.; Vyshnevskiy, O. A. Effect of a Constant Magnetic Field on Electrodeposition of CoMo, CoRe, and CoMoRe Alloys from a Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **2023**, 59, 412–421. <https://doi.org/10.3103/S106837552304018X>
143. Han, J. N.; Pyun, S.; Yang, T. H. Roles of Thiourea as an Inhibitor in Hydrogen Absorption into Palladium Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 4266. <https://doi.org/10.1149/1.1838176>
144. Gabe, D. R. The Role of Hydrogen in Metal Electrodeposition Processes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, 27, 908–915. <https://doi.org/10.1023/A:1018497401365>

145. Zalineeva, A.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Jerkiewicz, G. Electrochemical Behavior of Unsupported Shaped Palladium Nanoparticles. *Langmuir* **2015**, 31, 1605–1609. <https://doi.org/10.1021/la5025229>
146. Komander, K.; Tran, T.; Saha, J.; Moro, M. V.; Pálsson, G. K.; Wolff, M.; Primetzhofer, D. Interstitial Hydrogen in Fe/V Superstructures: Lattice Site Location and Thermal Vibration. *Physical Review Letters* **2021**, 127, 136102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.136102>
147. Haran, B. S.; Popov, B. N.; White, R. E. Determination of the Hydrogen Diffusion Coefficient in Metal Hydrides by Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources* **1998**, 75, 56–63. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00092-5)
148. Volodin, A. A.; Wan, C.; Denys, R. V.; Tsirlina, G. A.; Tarasov, B. P.; Fichtner, M.; Ulmer, U.; Yu, Y.; Nwakwuo, C. C.; Yartys, V. A. Phase-Structural Transformations in a Metal Hydride Battery Anode $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$ Alloy and Its Electrochemical Performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 9954–9967. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.089>
149. Wijayanti, I. D.; Denys, R.; Suwarno; Volodin, A. A.; Lototsky, M. V.; Guzik, M. N.; Nei, J.; Young, K.; Roven, H. J.; Yartys, V. Hydrides of Laves Type Ti–Zr Alloys with Enhanced H Storage Capacity as Advanced Metal Hydride Battery Anodes. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 828, 154354. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154354>
150. Li, Q.; Lin, X.; Luo, Q.; Chen, Y.; Wang, J.; Jiang, B.; Pan, F. Kinetics of the Hydrogen Absorption and Desorption Processes of Hydrogen Storage Alloys: A Review. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, 29, 32–48. <https://doi.org/10.1007/s12613-021-2337-8>
151. Ströbel, R.; Garche, J.; Moseley, P. T.; Jörisen, L.; Wolf, G. Hydrogen Storage by Carbon Materials. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, 781–801. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.047>
152. Yartys, V. A.; Lototsky, M. V. Laves Type Intermetallic Compounds as Hydrogen Storage Materials: A Review. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 916, 165219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>

153. Huang, C.-H.; Jan, J.-R.; Shu, W.-Y.; Wu, H.-M. The Sulfur-Enhanced Effect of Absorbing Hydrogen in Electroformed Nickel–Rhenium Alloy. *Materials Chemistry and Physics* **2001**, *70*, 168–174. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00494-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00494-6)
154. Xaba, M. S. Additively Manufactured High-Entropy Alloys for Hydrogen Storage: Predictions. *Heliyon* **2024**, *10*, e32715. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32715>
155. Zheng, B.; Wong, L. P.; Wu, L. Y. L.; Chen, Z. Cyclic Voltammetric Study of High Speed Silver Electrodeposition and Dissolution in Low Cyanide Solutions. *International Journal of Electrochemistry* **2016**, 4318178. <https://doi.org/10.1155/2016/4318178>
156. Yapontseva, Yu. S.; Kublanovsky, V. S.; Maltseva, T. V.; Gorobets, O. Yu.; Gerasimenko, R. S.; Gorobets, Yu. I.; Troshchenkov, Yu. N.; Vyshnevskiy, O. A. Modeling of the Impact of Convection and Magnetic Field onto Electrodeposition and Functional Properties of CoRe Alloys. *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 9437–9445. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00445>
157. Marin, D.; Medicuti, F.; Teijeiro, C. An Electrochemistry Experiment: Hydrogen Evolution Reaction on Different Electrodes. *Journal of Chemical Education* **1994**, *71*, A277. <https://doi.org/10.1021/ed071pA277>
158. Rüetschi, P.; Delahay, P. Hydrogen Overvoltage and Electrode Material. A Theoretical Analysis. *Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 195–199. <https://doi.org/10.1063/1.1740527>
159. Campbell, F. W.; Belding, S. R.; Baron, R.; Xiao, L.; Compton, R. G. The Hydrogen Evolution Reaction at a Silver Nanoparticle Array and a Silver Macroelectrode Compared: Changed Electrode Kinetics between the Macro- and Nanoscales. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14852–14857. <https://doi.org/10.1021/jp904723b>
160. Liu, Z.; Masel, R. I.; Chen, Q.; Kutz, R.; Yang, H.; Lewinski, K.; Kaplun, M.; Luopa, S.; Lutz, D. R. Electrochemical Generation of Syngas from

Water and Carbon Dioxide at Industrially Important Rates. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, 15, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.04.011>

161. Lu, S.; Shi, Y.; Meng, N.; Lu, S.; Yu, Y.; Zhang, B. Electrosynthesis of Syngas via the Co-Reduction of CO₂ and H₂O. *Cell Reports Physical Science* **2020**, 1, 100237. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100237>

162. Kim, Y.; Lees, E. W.; Donde, C.; Jewlal, A. M. L.; Waizenegger, C. E. B.; de Hepcée, B. M. W.; Simpson, G. L.; Valji, A.; Berlinguette, C. P. Integrated CO₂ Capture and Conversion to Form Syngas. *Joule* **2024**, 8, 3106–3125. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.10.010>

163. Li, T.; Shao, M. A Minireview on Electrochemical CO₂ Conversion Based on Carbonate/Bicarbonate Media. *EES Catalysis* **2024**, 2, 564–572. <https://doi.org/10.1039/D3EY00287J>

164. Gutiérrez-Sánchez, O.; de Mot, B.; Daems, N.; Bulut, M.; Vaes, J.; Pant, D.; Breugelmans, T. Electrochemical Conversion of CO₂ from Direct Air Capture Solutions. *Energy & Fuels* **2022**, 36, 13115–13123. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02623>

165. Zhang, Y.; Ji, L.; Qiu, W.; Shi, X.; Asiri, A. M.; Sun, X. Iodide-Derived Nanostructured Silver Promotes Selective and Efficient Carbon Dioxide Conversion into Carbon Monoxide. *Chemical Communications* **2018**, 54, 2666. <https://doi.org/10.1039/C8CC00984H>

166. Liu, S.; Tao, H.; Zeng, L.; Liu, Q.; Xu, Z.; Liu, Q.; Luo, J.-L. Shape-Dependent Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO on Triangular Silver Nanoplates. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 2160–2163. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12103>

167. Al Harthi, A.; Al Abri, M.; Younus, H. A.; Al Hajri, R. Criteria and Cutting-Edge Catalysts for CO₂ Electrochemical Reduction at the Industrial Scale. *Journal of CO₂ Utilization* **2024**, 83, 102819. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102819>

168. Bernhardt, E. M.; Leverick, G.; Gallant, B. M. Modulating Ammonium-Driven Hydrogen Evolution on Silver Electrodes in Amine–CO₂ Capture Solutions.

ACS Energy Letters **2026**, 11, 598–605.

<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.5c03211>

169. Quan, F.; Xiong, M.; Jia, F.; Zhang, L. Efficient Electroreduction of CO₂ on Bulk Silver Electrode in Aqueous Solution via the Inhibition of Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science* **2017**, 399, 48–54.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.069>