

УДК 544.654.2

Ф.Й. Данилов, І.В. Скнар, Ю.Є. Скнар, Л.М. Павленко

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВУ Ni–Fe З РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА ETHALINE

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Методом вольтамперометрії досліджено кінетику сумісного електроосадження нікелю і заліза в сплав з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline. Встановлено, що парціальним вольтамперограмам виділення заліза в сплав відповідає ділянка потенціалів, що більш як на 100 мВ позитивніша порівняно з потенціалами електроосадження чистого заліза. Показано, що ефект розгальмовування пов’язаний з виграшем в енергії в результаті утворення сплаву та зменшенням перенапруги виділення заліза при сплавоутворенні. Зміна кінетики електроосадження заліза в сплав може бути пояснена зміною механізму його виділення сумісно з нікелем і зміною стану поверхні електрода на ділянці потенціалів виділення сплаву. Порівняння співвідношення вмісту компонентів сплаву в металі та відповідних іонів в електроліті показало, що нікель і залізо потрапляють в сплав у кількостях, пропорційних їх вмісту в електроліті. Отже, електроосадження сплаву нікель-залізо з ethaline із вмістом води до 3% відбувається за так званим нормальним механізмом.

Ключові слова: електроосадження, кінетика, сплав Ni–Fe, низькотемпературний евтектичний розчинник, механізм.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-11-16

Вступ

Електролітичне осадження нікелю та його сплавів є важливим і одним з найбільш розповсюджені процесів у сучасній інженерії поверхні, що визначається низкою унікальних фізико-хімічних властивостей таких покривів [1]. Серед широкого розмаїття різних типів сплавів нікелю особливі місце займають сплави нікель-залізо, що відрізняються підвищеною корозійною стійкістю і зносостійкістю, а також проявляють корисні магнітні і електрокаталітичні властивості [2,3]. Традиційно сплави нікель-залізо осаджують з водних розчинів. Особливістю кінетики електролітичного синтезу сплавів нікелю з водних електролітів є так званий «аномальний» механізм осадження, що полягає в переважному електровідновленні іонів більш електронегативного компоненту [1,4,5]. Запропоновані механізми, що можуть пояснити такий ефект, передбачають участь в реакції гідроксокомплексів, що утворюються у приелектродному шарі за рахунок протікання реакції виділення водню у водному розчині [1,6,7].

Нешодавно були запропоновані процеси осадження металів і сплавів на основі нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР), що є альтернативою як традиційним водним електролітам, так і електролітам на основі органічних розчинників [8,9]. До переваг НЕР відносять широке електрохімічне вікно, екологічність, доступність, низьку вартість, тощо. Кінетика і механізм електроосадження сплавів металів (в тому числі і на основі нікелю) з розчинів на основі НЕР досліджені ще слабко, хоча в одній з небагатьох робіт, присвячених цьому питанню, було показано [10], що співосадження нікелю і кобальту з таких систем, на відміну від водних розчинів, є «нормальним» [5], що можна пов’язати з практичною неможливістю утворення гідроксокомплексів через відсутність процесу електровиділення водню у неводному середовищі.

Можна припустити, що такий же ефект матиме місце і при осадженні з НЕР інших сплавів на основі нікелю, зокрема сплаву Ni–Fe,

хоча у наявній літературі кінетичні закономірності процесу електроосадження цього сплаву з НЕР ще не описані. Тому метою даної роботи було встановлення особливостей кінетики і механізму спільногорозряду іонів нікелю і заліза з розчину на основі так званого ethaline, що являє собою евтектичну суміш етиленгліколю та холін хлориду і є типовим представником низькотемпературних евтектичних розчинників [8,9].

Методика експерименту

В роботі використано наступні реагенти без попередньої обробки: холін хлорид (Acros Organic, >98%), етиленгліколь (Thermo Fisher Scientific, >99%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ „ч.д.а.”, $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carl Roth, >99%), аскорбінова кислота (>99%, фарм.). Відповідно до методики, використаної в [11], НЕР ethaline був приготований шляхом перемішування суміші хлористого холіну та етиленгліколю в мольному співвідношенні 1:2 протягом 4 годин при температурі 80°C до одержання безкілььорової рідини. Стальність температури і швидкості перемішування забезпечували при використанні термостатованої магнітної мішалки usolab RIVA 03. У приготований таким чином НЕР вводилась необхідна кількість $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і термостатування продовжувалось ще 7 годин для зниження вмісту H_2O до 1,5–2,0%, яке контролювали методом Фішера. Зазначимо, що до аналогічної процедури видалення води з НЕР вдалися і автори роботи [12] при дослідженні впливу води на властивості електроліту і одержуваних гальванопокривів нікелем.

По завершенню термообробки у обезводнений таким чином розчин вводили необхідну кількість $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і 2 г/л аскорбінової кислоти.

Відмітимо, що додавання $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до електроліту змінює вміст води від 2% до 3%, що згідно з дослідженнями авторів [12] не впливає на фізико-хімічні властивості НЕР і може вважатися не суттєвим. Склади робочих електролітів наведені в таблиця.

Електрохімічні дослідження здійснювали в триелектродній комірці з використанням потенціостата IPC-Pro. Як робочі електроди використано платину та золото, як допоміжний електрод – нікель. Електродом порівняння слугував

срібний дріт. Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю і заліза отримані в гальваностатичному і потенціостатичному режимах. Експериментальні залежності, що відповідають цим режимам збігаються між собою.

Розрахунок парціальних густин струму електровідновлення іонів нікелю і заліза виконували за такими формулами:

$$i_{\text{Fe}} = \frac{Q_{\text{Fe}}}{\tau S} = \frac{m_{\text{Fe}}}{\tau S q_{\text{Fe}}}, \quad (1)$$

$$i_{\text{Ni}} = \frac{Q_{\text{Ni}}}{\tau S} = \frac{m - m_{\text{Fe}}}{\tau S q_{\text{Ni}}}, \quad (2)$$

де i_{Fe} , i_{Ni} – парціальні густини струму електровідновлення іонів заліза і нікелю (A/cm^2), відповідно; Q_{Fe} , Q_{Ni} – кількість електрики, яка витрачена на осадження заліза і нікелю (Кл), відповідно; q_{Fe} , q_{Ni} – електрохімічні еквіваленти заліза і нікелю ($\text{g}/(\text{A}\cdot\text{c})$), відповідно; τ – час електролізу (с); S – площа електрода (cm^2); m – маса покриву сплавом Ni–Fe (г); m_{Fe} – маса заліза в сплаві (г).

Значення m_{Fe} розраховували на підставі результатів фотоколориметричного аналізу вмісту іонів заліза(ІІІ) в розчинах, одержаних при розчиненні осаду Ni–Fe з масою m в сульфатній кислоті [13]. Фотоколориметричний аналіз проводили із використанням фотолориметру КФК-2.

Результати та обговорення

Дослідження впливу складу електроліту на склад сплаву показало, що збільшення концентрації іонів заліза в електроліті приводить до зростання вмісту заліза в сплаві, одержаному при постійній густині струму (рис. 1). На вміст заліза в сплаві впливає також і густина струму. Чим вища густина струму, тим більша кількість заліза в сплаві. Цікаво відзначити, що при сплавоутворенні у водному розчині спостерігається зворотне явище [14]. Останнє викликано особливостями співосадження металів групи заліза у водних розчинах. Це пов’язано з появою гідроксокомплексів металів в поверхневому шарі і їх участю в електрохімічних процесах. Оскіль-

Склади робочих електролітів

Склади електролітів	Вміст води, мас. %
0,5 M NiCl_2 +ethaline	2,0
0,5 M NiCl_2 +0,025 M FeCl_2 +ethaline+2 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	2,3
0,5 M NiCl_2 +0,050 M FeCl_2 +ethaline+2 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	2,6
0,5 M NiCl_2 +0,100 M FeCl_2 +ethaline+2 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	3,0

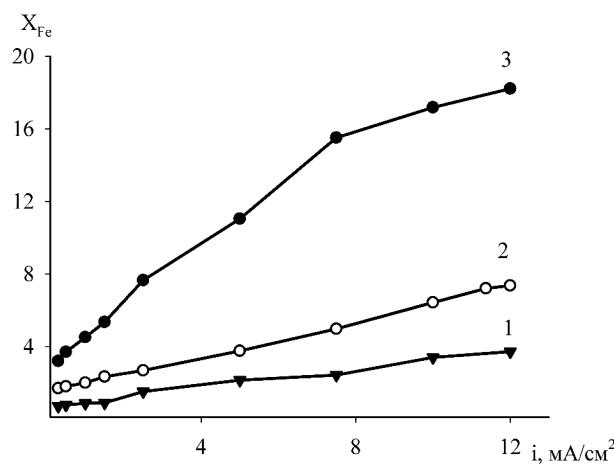


Рис. 1. Залежність вмісту заліза в сплаві нікель-залізо від густини струму електроосадження з електроліту ethaline, що містить: 1 – 0,5 M NiCl_2 +0,025 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 – 0,5 M NiCl_2 +0,050 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3 – 0,5 M NiCl_2 +0,100 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

ки вміст H_2O у електролітах, які досліджуються в даній роботі, нехтово малий і вихід за струмом цільового процесу сплавоутворення практично дорівнює 100%, то поява гідроксокомплексів на поверхні електроду і їх вплив на кінетику електродних реакцій малоймовірні.

Залежності співвідношення мольних часток заліза і нікелю в сплаві від співвідношення їх молярних концентрацій в електроліті розташовані нижче прямої рівних співвідношень (рис. 2). Такий характер залежностей вказує на так зване нормальнє [10] співосадження компонентів сплаву. Тобто пріоритетним є електроо-

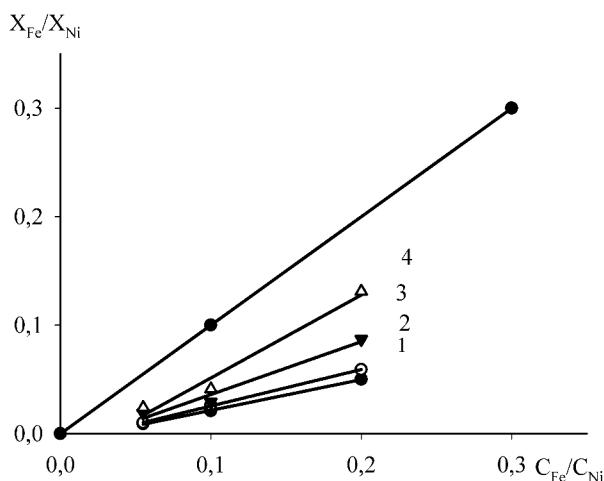


Рис. 2. Залежність співвідношення мольних часток заліза і нікелю в сплаві від співвідношення їх молярних концентрацій при густині струму електроосадження, mA/cm^2 : 1 – 1; 2 – 1,5; 3 – 2,5; 4 – 5

садження більш електропозитивного компонента сплаву. Збільшення густини струму і підвищення вмісту іонів заліза в електроліті викликає зсув залежностей в бік прямої рівних співвідношень. Це вказує на зміну в цих умовах кінетики електровідновлення іонів заліза і нікелю в сплав.

Для встановлення закономірностей кінетики електроосадження сплаву нікель-залізо із електроліту на основі НЕР ethaline були одержані вольтамперограми виділення нікелю, заліза і сплаву нікель-залізо (рис. 3). Введення іонів нікелю в електроліт, що містить іони заліза, приводить до суттєвого зміщення вольтамперограм відповідних виділенню сплаву нікель-залізо в бік більш позитивних потенціалів за відношенням до вольтамперограмами виділення чистого заліза.

Вочевидь, сумарні вольтамперограми виділення сплаву не прояснюють характер взаємного впливу сплавоутворюючих компонентів на кінетику їх виділення в сплав. Тому, для встановлення залежностей кінетики виділення металів в сплав нікель-залізо були отримані парціальні вольтамперограми (рис. 4).

Крива 5 на рис. 4 демонструє кінетику електровідновлення іонів заліза в умовах, характерних для відповідної ділянки потенціалів. Введення в електроліт в значній кількості іонів нікелю, розряд яких протикає в інтервалі суттєво більш позитивних потенціалів, нав'язує процесу сплавоутворення ділянку потенціалів, яка визначається потенціалами електровідновлення іонів нікелю. Відзначимо, що в наведеному масштабі зсув потенціалів кривих, які відповідають розряду іонів нікелю при введенні в електроліт

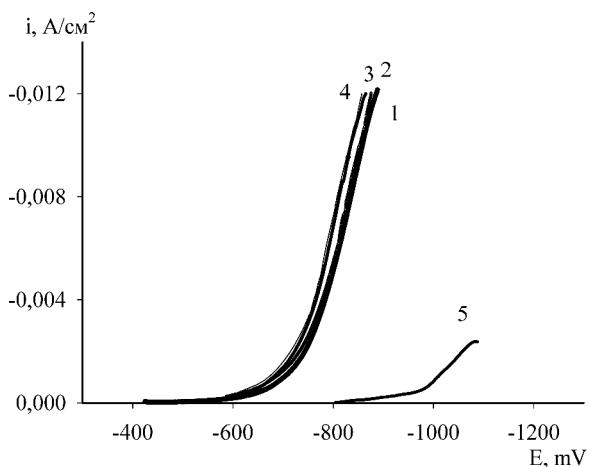


Рис. 3. Сумарні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю і заліза з ethaline, що містить: 1 – 0,5 M NiCl_2 ; 2 – 0,5 M NiCl_2 +0,025 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3 – 0,5 M NiCl_2 +0,050 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 4 – 0,5 M NiCl_2 +0,100 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5 – 0,1 M $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

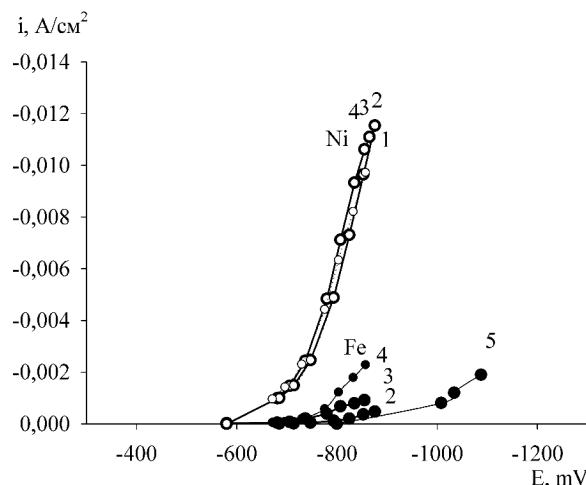


Рис. 4. Парціальні вольтамперограми електровідновлення іонів нікелю і заліза з електроліту ethaline, що містить: 1 – 0,5 М NiCl_2 ; 2 – 0,5 М NiCl_2 +0,025 М $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3 – 0,5 М NiCl_2 +0,050 М $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 4 – 0,5 М NiCl_2 +0,100 М $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5 – 0,1 М $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

іонів заліза, практично непомітний.

Розглянемо детально ефект зміни потенціалів електроосадження компонентів у сплаві відносно їх виділення із індивідуальних електролітів. Величини потенціалів виділення компонентів сплаву при спільному їх електроосадженні обумовлені термодинамічними та кінетичними чинниками. Тобто, зміщення потенціалу при сплавоутворенні (ΔE) можна розглядати як суму зміни рівноважного потенціалу (ΔE_p) і перенапруги виділення металу в сплав (ΔE_n):

$$\Delta E = \Delta E_p + \Delta E_n. \quad (3)$$

Збільшення ентропії змішування і виділення вільної енергії змішування приводить до зміни рівноважного потенціалу відповідно до наступного рівняння [15]:

$$\Delta E_p = \frac{RT}{nF} \ln N_i - \frac{(1 - N_i)^2}{nF} U, \quad (4)$$

де N_i – мольна частка i -го компонента в сплаві; U – інтегральна теплота змішування, Дж/моль.

У відповідності до рівняння (4), збільшення вмісту заліза в сплаві приводить до зменшення значень ΔE_p (рис. 5). При цьому значення зміни потенціалу виділення заліза в сплав, отримані емпірично, відмінні від ΔE_p і залежать від вмісту заліза в сплаві антибатно. Отже, збільшення величини ΔE , відповідно до рівняння (3), обумовлено збільшенням складової ΔE_n . Слід мати на увазі, що зміщення потенціалів в позитивний

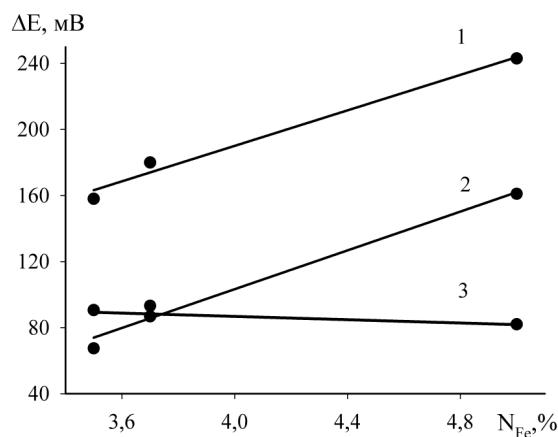


Рис. 5. Залежність зміни потенціалу заліза при сплавоутворенні відносно виділення його в чистому виді від вмісту заліза в сплаві: 1 – ΔE ; 2 – ΔE_n ; 3 – ΔE_p

бік при сплавоутворенні істотно змінює умови розряду іонів заліза, що може привести до зміни механізму співосадження нікелю і заліза, зміни заряду поверхні, будови і складу адсорбційного шару, що містить компоненти електроліту. Це може бути ймовірною причиною спостережуваної зміни перенапруги виділення заліза при осадженні його в сплавах.

Таким чином, електроосадження сплаву нікель-залізо з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline відбувається за нормальним механізмом з переважним розрядом іонів більш електропозитивного компонента сплаву. Ця відмінність від водних розчинів обумовлена недостатньою кількістю гідроксокомплексів в електроліті ethaline, присутність яких приводить до аномального характеру співосадження металів групи заліза.

Висновки

Дослідження кінетики спільного електроосадження нікелю і заліза в сплав з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline показало, що парціальні вольтамперограми виділення нікелю і заліза зміщуються до більш позитивних потенціалів щодо осадження металів з індивідуальних електролітів. Спостережувані величини зміщення вольтамперограмм виділення нікелю близькі до значень, очікуваних внаслідок термодинамічного виграшу енергії при сплавоутворенні. Різниця потенціалів виділення заліза в сплавах за відношенням до потенціалів виділення чистого металу перевищує розрахункові значення, що відповідають термодинамічному фактору при сплавоутворенні. Ця відмінність може бути обумовлена зміною механізму співосадження нікелю і

заліза, зміною умов розряду іонів заліза на ділянці потенціалів електроосадження сплаву, пов'язаними з величиною заряду поверхні та адсорбційною поведінкою компонентів електроліту на катодній поверхні. Показано, що спільне осадження нікелю і заліза в сплав з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline відповідає нормальному співосадженню компонентів сплаву.

Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки МОН України (номер держреєстрації 0121U109551).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys / Orinakova R., Turonova A., Kladekova D., Galova M., Smith R.M. // J. Appl. Electrochem. – 2006. – Vol.36. – P.957-972.
2. Electrodeposition of Ni–Fe alloys, composites, and nano coatings – a review / Torabinejad V., Aliofkazraei M., Assareh S., Allahyazadeh M.H., Rouhaghdam A.S. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol.691. – P.841-859.
3. Ni–Fe alloy nanostructured electrodes for water splitting in alkaline electrolyser / Buccheri B., Ganci F., Patella B., Aiello G., Mandin P., Inguanta R. // Electrochim. Acta. – 2021. – Vol.388. – Art. No. 138588.
4. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. Anomalous codeposition of iron group metals. I. Experimental results // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol.146. – P.2886-2891.
5. Brenner A. Electrodeposition of alloys: principles and practice. – New York.: Academic Press, 1963. – Vol.1. – P.75-121.
6. Matłosz M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol.140. – P.2272-2279.
7. Electrodeposition of Ni–Co alloy from methansulfonate electrolyte. The role of the electrolyte pH in the anomalous codeposition of nickel and cobalt / Sknar Yu.E., Sknar I.V., Savchuk O.O., Danilov F.I. // Surf. Coat. Technol. – 2020. – Vol.387. – Art. No. 125542.
8. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.
9. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications / Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., et al. // Chem. Rev. – 2021. – Vol.121. – P.1232-1285.
10. Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent / You Y.H., Gu C.D., Wang X.L., Tu J.P. // Surf. Coat. Technol. – 2012. – Vol.206. – P.3632-3638.
11. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions / Abbott A.P., Ballantyne A., Harris R.C., Juma J.A., Ryder K.S., Forrest G. // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol.176. – P.718-726.
12. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid / Du C., Zhao B., Chen X.-B., Birbilis N., Yang H. // Sci. Rep. – 2016. – Vol.6. – Art. No. 29225.
13. Физико-химические методы анализа: [под ред. В.Б. Алексовского и К. Б. Яцимирского]. – Л.: Химия, 1971. – 424 с.
14. Danilov F.I., Sknar I.V., Sknar Yu.E. Electroplating of Ni–Fe alloys from methanesulfonate electrolytes // Russ. J. Electrochem. – 2014. – Vol.50. – No. 3. – P.293-296.
15. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. – 384 с.

Надійшла до редакції 30.07.2021

ELECTRODEPOSITION OF Ni–Fe ALLOY FROM SOLUTIONS BASED ON DEEP EUTECTIC SOLVENT ETHALINE

F.I. Danilov, I.V. Sknar, Yu.E. Sknar *, L.M. Pavlenko
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,
Ukraine

* e-mail: yuriy.sknar@gmail.com

The kinetics of codeposition of nickel and iron in an electrolyte based on a deep eutectic solvent (ethaline) was studied by voltammetry method. It was established that the partial voltammograms of iron ions reduction during alloy electrodeposition correspond to the region of electrode potentials, which is more than 100 mV positive in comparison with the electrodeposition potentials of pure iron. It was shown that the acceleration of iron ion electroreduction is associated with the gain in energy due to the alloy formation and a decrease in the overvoltage of iron electrodeposition during alloying. The change in the kinetics of iron electrodeposition can be explained by both a change in the mechanism of its electrodeposition in conjunction with nickel and a change in the state of the electrode surface in the potential region of the alloy formation. Comparison between the ratio of the content of the alloy components in the metal and the corresponding ions in the electrolyte showed that nickel and iron electrodeposit into the alloy in quantities that are proportional to their content in the electrolyte. Thus, electrodeposition of nickel-iron alloy from ethaline with a water content of up to 3% occurs by the so-called normal mechanism.

Keywords: electrodeposition; kinetics; Ni–Fe alloy; deep eutectic solvent; mechanism.

REFERENCES

1. Orinakova R, Turonova A, Kladekova D, Galova M, Smith RM. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *J Appl Electrochem.* 2006; 36: 957-972. doi: 10.1007/s10800-006-9162-7.
2. Torabinejad V, Aliofkhazraei M, Assareh S, Allahyazadeh MH, Rouhaghdam AS. Electrodeposition of Ni–Fe alloys, composites, and nano coatings – a review. *J Alloys Compd.* 2017; 691: 841-859. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.329.
3. Buccheri B, Ganci F, Patella B, Aiello G, Mandin P, Inguanta R. Ni–Fe alloy nanostructured electrodes for water splitting in alkaline electrolyser. *Electrochim Acta.* 2021; 388: 138588. doi: 10.1016/j.electacta.2021.138588.
4. Zech N, Podlaha EJ, Landolt D. Anomalous codeposition of iron group metals. I. Experimental results. *J Electrochem Soc.* 1999; 146: 2886-2891. doi: 10.1149/1.1392024.
5. Brenner A. *Electrodeposition of alloys: principles and practice, volume II.* New York: Academic Press; 1963. doi: 10.1016/C2013-0-07892-9.
6. Matlosz M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys. I. Experimental results. *J Electrochem Soc.* 1993; 140: 2272-2279. doi: 10.1149/1.2220807.
7. Sknar YuE, Sknar IV, Savchuk OO, Danilov FI. Electrodeposition of Ni–Co alloy from methanesulfonate electrolyte. The role of the electrolyte pH in the anomalous codeposition of nickel and cobalt. *Surf Coat Technol.* 2020; 387: 125542. doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125542.
8. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem Rev.* 2014; 114: 11060-11082. doi: 10.1021/cr300162p.
9. Hansen BB, Spittle S, Chen B, Poe D, Zhang Y, Klein JM, et al. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications. *Chem Rev.* 2021; 121: 1232-1285. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.
10. You YH, Gu CD, Wang XL, Tu JP. Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent. *Surf Coat Technol.* 2012; 206: 3632-3638. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.001.
11. Abbott AP, Ballantyne A, Harris RC, Juma JA, Ryder KS, Forrest G. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions. *Electrochim Acta.* 2015; 176: 718-726. doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.051.
12. Du C, Zhao B, Chen XB, Birbilis N, Yang H. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Sci Rep.* 2016; 6: 29225. doi: 10.1038/srep29225.
13. Aleskovsky VB, Yatsimirsky KB. *Fiziko-khimicheskie metody analiza* [Physicochemical methods of analysis. Leningrad: Khimiya; 1971. 424 p. (in Russian).
14. Danilov FI, Sknar IV, Sknar YE. Electroplating of Ni–Fe alloys from methanesulfonate electrolytes. *Russ J Electrochem.* 2014; 50: 293-296. doi: 10.1134/S1023193514030045.
15. Hamburg YuD. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow: Janus-K; 1997. 384 p. (in Russian).