

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛАТУННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С НИКЕЛЕВЫМ ПОДСЛОЕМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

М. Г. Галуза, В. С. Будник

*Белорусский государственный университет;
haluzamg@gmail.com, valeria.budnik@mail.ru;
науч. рук. – Т. Н. Воробьева, д-р хим. наук, проф.*

Подобран состав электролита и условия электрохимического осаждения покрытий из латуни на стальные электроды с подслоем никеля. Определено, что покрытия Cu–Zn толщиной 5–6 мкм содержат 17 ат.% цинка и включают кристаллические фазы Cu, Zn, Ni, Cu₅Zn₈. В результате выщелачивания покрытий Cu–Zn в растворах NaOH доля цинка снижается до 5 ат.%, он обнаруживается лишь в составе интерметаллида Cu₅Zn₈. Покрытия приобретают развитую структуру за счет образования многочисленных каналов; их коррозионная устойчивость в растворе KOH, используемом для электролиза воды, возрастает, но уступает никелевым покрытиям на стали. Методом катодной поляризации выявлено наличие каталитической активности покрытий, включающих фазы меди и Cu₅Zn₈ со следами оксидов меди(I, II), в процессе выделения водорода из водного щелочного раствора.

Ключевые слова: покрытия медь, цинк, интерметаллид, выщелачивание, электролиз воды, щелочной раствор.

ВВЕДЕНИЕ

Для устойчивого развития современного общества требуется увеличение доли альтернативных источников энергии, среди которых важнейшая роль принадлежит водороду. Традиционный метод получения чистого водорода с использованием возобновляемого источника в отсутствие загрязняющих выбросов – электролиз воды, который обычно проводят в щелочной среде [1, 2].

Сталь – наиболее распространенный достаточно дешевый материал электродов для щелочного электролиза воды, однако в отсутствие защитных покрытий стальные электроды подвергаются сильной коррозии [2]. Для увеличения электрокаталитической активности и защиты от окисления электродов на них наносят проводящие покрытия, которые должны удовлетворять ряду требований, таких как высокая удельная поверхность, низкое перенапряжение выделения водорода, повышенная защитная способность и коррозионная устойчивость в щелочном растворе. Для этого чаще всего поверхность стали покрывают никелем или его сплавами с фосфором, оловом, цинком, молибденом [3].

Имеются также отрывочные сведения об использовании медь-обогащенных латунных покрытий, которые могут иметь развитую

пористую поверхность, создаваемую за счет выщелачивания цинка [4]. Кроме того, остаточный цинк может снижать перенапряжение выделения водорода.

Целью данной работы является оценка возможности использования никелированных стальных электродов с электрохимически осажденным покрытием медь–цинк, подвергнутым выщелачиванию, в процессах электролиза воды в щелочных электролитах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение латуни проводили из щелочного сульфатного раствора состава (г/дм³): CuSO₄·5H₂O – 30, ZnSO₄·7H₂O – 15, глицерин – 60, NaOH – 150 при комнатной температуре, перемешивании, плотности тока 1 А/дм² в течение 30 мин. В качестве катодов служили пластины никелированной стали, а анодами служили пластины латуни марки Л70. Полученные латунные покрытия выщелачивали, обрабатывая их 1 ч в 1 М растворе NaOH, а затем 3 ч в 7,5 М растворе NaOH при комнатной температуре.

Содержание металлов в покрытиях и их толщину определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (спектрометр ElvaxLightSDD). Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420. Для фазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН–3.0. Методом вольтамперометрии изучали коррозию и катодную поляризацию полученных образцов в 0,1 М растворе KOH с помощью потенциостата-гальваностата PGSTAT204 MetrohmAutolab и программы Nova 2.1. Коррозионные кривые регистрировали в пределах потенциалов ± 0,05 В относительно потенциала погружения со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Кривые катодной поляризации записывали от 0 до – 1,5 В со скоростью 10 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом электрохимического осаждения из щелочного сульфатного раствора при плотности тока 1 А/дм² удалось получить покрытия сплавом Cu–Zn толщиной 6 мкм, содержащие ~17 ат. % цинка. Выход металлов по току составляет около 88 %. В состав полученных покрытий входят фазы Cu, Zn, Ni и интерметаллид Cu₅Zn₈ (рис. 1, а, кривая 1). Покрытия состоят из плотно упакованных частиц округлой формы с размером от 1,0 до 3,5 мкм. Покрытия имеют трещины шириной до 0,5 мкм, образующие сетку с размером ячейки 2–5 мкм (рис. 1, б).

В процессе выщелачивания масса покрытий уменьшается на 40 %, а остаточное содержание цинка снижается до 5 ат.%. Сопоставление

исходного и остаточного содержания цинка в латуни и убыли массы покрытий свидетельствует о растворении не только цинка, но также частично интерметаллида. При этом наблюдается появление незамкнутых каналов шириной 0,5–1,5 мкм, образующих сетку с размером ячейки 10–20 мкм т. е. покрытия приобретают развитую поверхность. В результате выщелачивания покрытий практически исчезает фаза индивидуального цинка, и появляются следовые количества смешанного оксида меди Cu_4O_3 (рис. 1, кривые I и II).

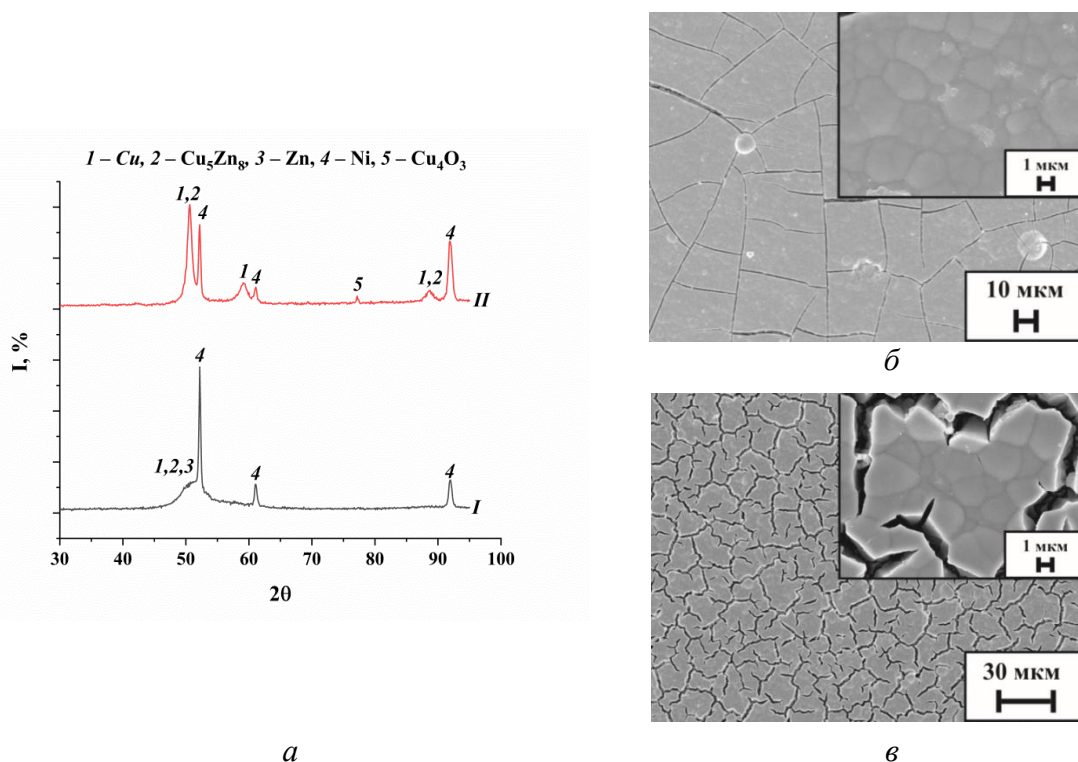


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и СЭМ изображения латунных покрытий (б, в) до выщелачивания (а, кривая I и б) или после него (а, кривая II и в)

Коррозионные испытания стальных электродов с покрытиями из никеля (Fe/Ni) и латуни (Fe/Ni+Cu-Zn) до и после выщелачивания методом вольтамперометрии свидетельствуют, что, судя по величине потенциалов коррозии, стойкость к окислению в 0,1 М растворе КОН уменьшается в ряду (рис. 2, а):

$\text{Fe/Ni} > \text{Fe/Ni+Cu-Zn}$ после выщел. \geq сталь $> \text{Fe/Ni+Cu-Zn}$ до выщел.

Так, коррозионный потенциал выщелоченной латуни составляет $-0,31$ В, что на 40 мВ больше потенциала стального электрода.

Изучение катодной поляризации электродов (рис. 2, б) показало, что активность образцов в реакции выделения водорода в 0,1 М растворе КОН при потенциале $-1,5$ В повышается в ряду:

Сталь $< \text{Fe/Ni} + \text{Cu-Zn}$ до выщел. $\leq \text{Fe/Ni} + \text{Cu-Zn}$ после выщел. $\leq \text{Fe/Ni}$.

Следовательно, при столь отрицательном значении потенциала покрытие из выщелоченной латуни по активности в выделении водорода немного уступает никелевому покрытию (рисунок 2).

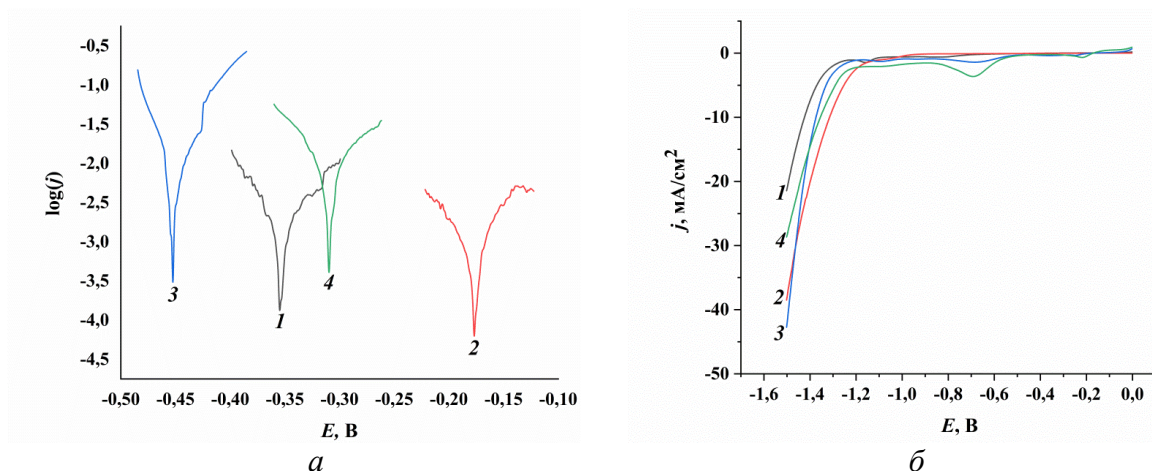


Рис. 2. 1 – сталь, 2 – никелированная сталь,
3 – никелированная сталь с латунным покрытием до выщелачивания,
4 – никелированная сталь с латунным покрытием после выщелачивания
Рис. 2. Коррозионные кривые (а) и кривые катодной поляризации (б) образцов
в 0,1 М растворе КОН

Интерес представляет область потенциалов $-(0,6 - 0,8)$ В, в которой именно для латунных покрытий на поляризационных кривых обнаружен пик выделения водорода. После выщелачивания покрытий плотность катодного тока выделения водорода при потенциале $-0,7$ В возрастает от $1,4$ mA/cm^2 до $3,7$ mA/cm^2 , что в сопоставлении с фазовым составом латуни позволяет предположить наличие каталитической активности в процессе выделения водорода у интерметаллида Cu_5Zn_8 .

Таким образом, стальные электроды с латунным покрытием, полученным выщелачиванием сплава Cu-Zn и содержащие 5 ат. % цинка, входящего в состав интерметаллида Cu_5Zn_8 , могут быть использованы в процессах выделения водорода из воды.

Библиографические ссылки

1. Navarro, R.M. Introduction to hydrogen production /R.M. Navarro, R. Guil, J.L.G. Fierro // Compendium of Hydrogen Energy. – 2015. – P. 21–61.
2. Aliyev, A. Sh. Electrocatalysts for water electrolysis / A.Sh. Aliyev [et al.] // Chemical Problems. – 2018. – № 3 (16). – P. 283–306.
3. Kuleshov, V.N. Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water electrolysis / V.N. Kuleshov [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, – №1. – P. 36–45.
4. Telli, E. Copper-Zinc and Copper-Iron Binary Electrode for Hydrogen Evolution Reaction / E.Telli // Sakarya University Journal of Science. – 2018. – Vol. 22. – № 3. – P. 945–951.