

УДК 669.058.7

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕДЬ – ОЛОВО
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ
В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХМ. Г. ГАЛУЗА^{1), 2)}, Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1), 2)}¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Предложен этиленгликолевый электролит для осаждения на стальные электроды с никелевым подслоем покрытий Cu – Sn, содержащих 70 мас. % меди и включающих кристаллические фазы меди, олова и интерметаллида Cu₆Sn₅, твердого раствора электронного типа на базе соединения Cu₅Sn, а также оксиды меди(II) и олова(IV) в следовых количествах. Определены изменения элементного и фазового состава покрытий в результате их прогрева при 250 и 400 °С и выщелачивания в 7,5 моль/дм³ растворе NaOH. Показано, что прогретые при 400 °С покрытия в процессе электролитического выделения как водорода, так и кислорода при щелочном электролизе воды обладают электрокаталитической активностью, превышающей активность используемого никелевого подслоя. Эти покрытия характеризуются коррозионной устойчивостью в 0,1 моль/дм³ растворе KOH, которая, судя по токам коррозии, превосходит устойчивость к коррозии электрода из никелированной стали.

Ключевые слова: электроосаждение; сплав Cu – Sn; покрытия Cu – Sn; щелочной электролиз воды; электрокатализ; электроды.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № 789/41).

ELECTRODEPOSITED COPPER – TIN COATINGS
AS CATALYSTS FOR ELECTROLYSIS OF WATER
IN ALKALINE SOLUTIONSM. G. GALUZA^{a, b}, T. N. VOROBYOVA^{a, b}^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. G. Galuza (haluzamg@gmail.com)

Ethylene glycol electrolyte is proposed for Cu – Sn coatings deposition on steel electrodes with nickel sublayer. The coatings contain 70 wt. % of copper and include crystalline phases of copper, tin, intermetallic Cu₆Sn₅, electronic type

Образец цитирования:

Галуза МГ, Воробьева ТН. Электроосажденные покрытия медь – олово как катализаторы при электролизе воды в щелочных растворах. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2024;1:23–32.
EDN: NKDHSY

For citation:

Galuza MG, Vorobyova TN. Electrodeposited copper – tin coatings as catalysts for electrolysis of water in alkaline solutions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2024; 1:23–32. Russian.
EDN: NKDHSY

Авторы:

Мария Геннадьевна Галуза – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок¹⁾, аспирант кафедры неорганической химии химического факультета²⁾. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок¹⁾, профессор кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Authors:

Maryia G. Galuza, junior researcher at the laboratory of thin films chemistry^a and postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

haluzamg@gmail.com

Tatsiana N. Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of thin films chemistry^a and professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

vorobyovatn@gmail.com

solid solution based on Cu_3Sn compound, and also copper(II) and tin(IV) oxides in trace quantities. Changes in the elemental and phase composition of the coatings were determined as a result of their heating at 250 and 400 °C and leaching in 7.5 mol/dm^3 NaOH solution. It has been shown that coatings heated at 400 °C exhibit electrocatalytic activity in the process of electrolytic evolution of both hydrogen and oxygen during alkaline electrolysis of water, which exceeds the activity of nickel sublayer used. These same coatings are characterised by corrosion resistance in 0.1 mol/dm^3 KOH solution, which, judging by the corrosion currents, exceeds the corrosion resistance of the nickel-plated steel electrode.

Keywords: electrodeposition; Cu – Sn alloy; Cu – Sn coatings; alkaline water electrolysis; electrocatalysis; electrodes.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (grant No. 789/41).

Введение

Устойчивое развитие цивилизации требует применения альтернативных возобновляемых источников энергии, для чего крайне важны достижения в области водородной энергетики. Щелочной электролиз воды – относительно простой и дешевый способ получения водорода и кислорода высокой степени чистоты. Получаемый таким способом водород широко используется в пищевой промышленности (гидрогенизация жиров) и в электронной промышленности (создание восстановительной атмосферы). Кислород, образующийся одновременно с водородом при электролизе растворов щелочей, востребован в машиностроении (резка и сварка), химической промышленности (получение ряда соединений), медицине (дыхательные аппараты) и т. д. [1]. Широкомасштабное производство водорода и кислорода электролизом воды требует снижения энергопотребления и повышения срока службы и надежности используемых электродов. Для этого стремятся увеличить электрокаталитическую активность катодов и анодов, а также их устойчивость в используемых электролитах [2].

Наиболее распространенным и достаточно дешевым материалом электродов для щелочного электролиза воды являются углеродистые нержавеющие стали, однако в отсутствие защитных покрытий они подвергаются сильной коррозии в щелочной среде. Для увеличения электрокаталитической активности и защиты от окисления на электроды наносят проводящие покрытия со следующими характеристиками: высокой удельной поверхностью, низким перенапряжением выделения водорода на катоде и кислорода на аноде, высокими защитной способностью и коррозионной устойчивостью в щелочном растворе. В целях повышения электрокаталитической активности катодов и защиты от окисления анодов традиционно используют никелевые покрытия. При изготовлении катодов стремятся увеличить удельную поверхность покрытий (например, никель Ренея [3]) и уменьшить перенапряжение выделения водорода. Последнее возможно при осаждении сплавов никеля с вольфрамом, молибденом, фосфором и др. [4–6]. По сравнению с никелем эти сплавы характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью, что обусловлено не только их химическим и фазовым составом, но и более мелкозернистой и плотноупакованной структурой [7; 8], однако они не обеспечивают высокой активности анодов в процессе выделения кислорода. Кроме того, стоимость покрытий на основе никеля и его сплавов намного выше, чем стоимость покрытий на основе сплавов меди.

Информация о применении покрытий из оловянистой бронзы при щелочном электролизе воды в литературе отсутствует. Известно об использовании покрытий на основе сплавов меди с оловом для электровосстановления углекислого газа, ухудшающего экологическое состояние Земли [9–11]. Также сплавы Cu – Sn применяются для литий-ионных батарей [12].

Имеются отрывочные сведения об использовании медьобогатенных латунных покрытий с развитой пористой поверхностью, создаваемой за счет выщелачивания цинка [13], остаток которого может снижать перенапряжение выделения водорода. В работах [8; 14] приводятся данные о применении покрытий Ni – Cu и Ni – Sn в процессе выделения водорода из щелочных растворов. Электрокаталитическую активность анодов в процессе выделения кислорода увеличивают за счет изготовления сплавов никеля с железом, кобальтом или композитов на основе смешанных оксидов металлов [15; 16]. В связи с этим использование покрытий из бронзы также может оказаться перспективным для щелочного электролиза воды, поскольку в электрохимически осажденном сплаве Cu – Sn нередко обнаруживается примесь оксидов меди и олова. Кроме того, олово, как и цинк, можно частично выщелачивать, в результате чего создается более развитая поверхность.

Цель настоящего исследования заключается в разработке электролита, в установлении условий электрохимического осаждения, термической обработки и выщелачивания сплава меди с оловом, в изучении состава и структуры покрытий стали, их электрокаталитической активности в процессах выделения водорода и кислорода при электролизе воды и коррозионной устойчивости в используемых для этого щелочных растворах.

Материалы и методы исследования

Электрохимическое осаждение сплава Cu – Sn проводили из этиленгликолевого раствора, разработанного на основе известного электролита [17] и содержащего 0,09–0,15 моль/дм³ CuCl₂, 0,05 моль/дм³ SnCl₄, 0,09 моль/дм³ Na₂EDTA, 0,6 моль/дм³ HCl, при комнатной температуре и плотности тока 2 мА/см² в течение 215–240 мин с использованием медных анодов. Сплав получали на стальных пластинах марки 08-КП (ГОСТ 1050-2013) с подслоем никеля, гальванически осажденным из раствора (pH 5,0–5,5), содержащего 0,43 моль/дм³ NiSO₄, 0,28 моль/дм³ NH₄Cl, 0,24 моль/дм³ H₃BO₃, при температуре (50 ± 2) °C (ГОСТ 9.305-84), плотности тока 1 А/дм², интенсивном перемешивании раствора на магнитной мешалке в течение 1 ч. При этих условиях были получены никелевые покрытия толщиной (11,2 ± 0,3) мкм с выходом по току (ВТ) 84 %.

Перед осаждением стальные подложки обрабатывали механически (зачищали наждачной губкой), затем обезжиривали в щелочно-фосфатном растворе с добавкой поверхностно-активного вещества, содержащего 30 г/дм³ Na₂CO₃ · 10H₂O, 30 г/дм³ Na₃PO₄ · 12H₂O, 2 г/дм³ ОС-20, при температуре 50–60 °C в течение 15 мин. После обезжиривания пластины тщательно промывали в горячей водопроводной и дистиллированной воде. Затем проводили травление в солянокислом растворе, содержащем 2,3 моль/дм³ HCl, 0,14 моль/дм³ уротропина, при 40–50 °C в течение 15 мин, потом снова тщательно промывали проточной и дистиллированной водой. Обезжиренные и протравленные подложки сушили между листами фильтровальной бумаги и погружали сухими в электролит под током.

Полученные покрытия из оловянистой бронзы прогревали в токе аргона в течение 2 ч при температурах 250 и 400 °C. Затем непрогретые и прогретые покрытия обрабатывали в 7,5 моль/дм³ растворе NaOH (выщелачивали) при комнатной температуре. Экспериментально установлено, что как прогретые, так и непрогретые покрытия необходимо выщелачивать в течение 14 ч для проявления покрытиями наиболее высокой электрокаталитической активности и коррозионной устойчивости в растворе щелочи.

Массу осажденного сплава Cu – Sn, толщину и скорость роста покрытий, плотность сплава, ВТ определяли по методикам, описанным в работах [17; 18].

Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Для фазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия). Съемку рентгенограмм проводили с использованием излучения CoK_α (λ = 1,788 96 Å) со скоростью 0,1 град/мин. Линии на рентгенограммах идентифицировали по данным картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Методом вольтамперометрии исследовали коррозию, катодную и анодную поляризацию стальных электродов без покрытия, с никелевым покрытием и полученными покрытиями Cu – Sn в 0,1 моль/дм³ растворе КОН. Анализ проводили с помощью потенциостата – гальваностата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Нидерланды) и программного обеспечения *Nova* (версия 2.1). Кривые катодной и анодной поляризации электродов записывали в электрохимическом окне (от потенциала погружения до –1,5 и 1,5 В соответственно) со скоростью 20 мВ/с. Для оценки электрокаталитической активности катодов или анодов в процессах выделения водорода или кислорода сопоставляли значения потенциалов ($E_j = 10$), при которых плотность соответствующих токов (j) достигала 10 мА/см², как рекомендуется в работе [2], и по максимальной плотности ($j_{\max}$) катодного или анодного тока, достигаемой при потенциалах –1,5 либо 1,5 В соответственно, определяли наклон поляризационных кривых.

Для изучения коррозионной устойчивости электродов с покрытиями на основе сплава Cu – Sn строили коррозионные диаграммы в полулогарифмических координатах и определяли потенциалы и токи коррозии в точке пересечения касательных к линейным участкам ветвей коррозионных диаграмм. Кривые катодной и анодной поляризации рабочих электродов записывали начиная от стационарного потенциала со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Потенциал разомкнутой цепи образцов регистрировали после их нахождения в 0,1 моль/дм³ растворе КОН в течение 10 мин.

Результаты и их обсуждение

Характеристика исходных покрытий. Методом электрохимического осаждения из неводного этиленгликолевого раствора на подложки из никелированной стали при плотности тока 2 мА/см² получены качественные покрытия Cu – Sn со скоростью (3,0 ± 0,3) мкм/ч и ВТ (70 ± 5) %. Экспериментально подобранная и подходящая для поставленной цели толщина покрытий составляла ~10 мкм. Такие покрытия до прогрева и выщелачивания содержат (70 ± 5) мас. % меди и (30 ± 5) мас. % олова.

По данным рентгенофазового анализа, электроосажденные покрытия оловянистой бронзы толщиной около 10 мкм включают кристаллические фазы меди, интерметаллического соединения Cu₆Sn₅, никеля, железа, β-(Cu, Sn) (твердый раствор электронного типа на базе соединения Cu₅Sn), олова, а также следовые количества оксидов меди CuO и олова SnO₂ (рис. 1). Фазы никеля и железа присутствуют в материале подложки (никелированной стали), а наличие оксидов меди и олова, скорее всего, связано с их образованием при хранении или с незначительным окислением покрытий в ходе осаждения растворенным кислородом.

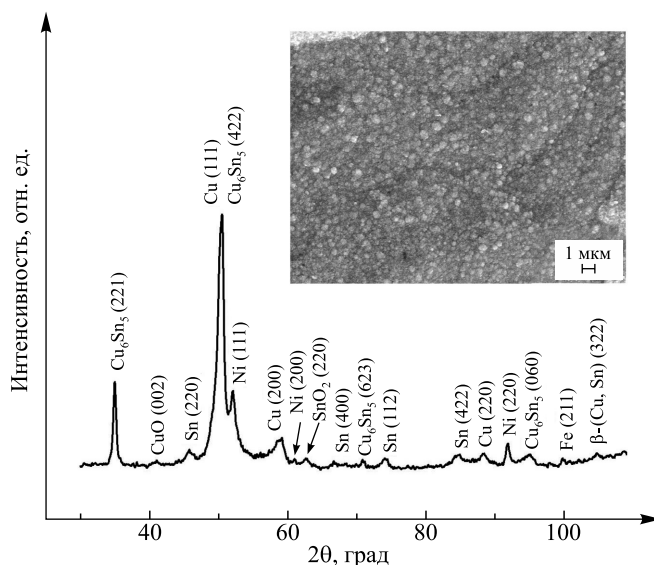


Рис. 1. Фазовый состав и морфология поверхности исходных покрытий на основе сплава Cu – Sn, содержащих 70 мас. % меди

Fig. 1. Phase composition and surface morphology of initial coatings with a Cu – Sn alloy, containing 70 wt. % copper

Получаемые покрытия имеют декоративный внешний вид (равномерные розовато-золотистые полуматовые) и состоят из плотноупакованных мелких зерен округлой формы с размерами в пределах 50–1000 нм (в основном около 300 нм) (см. рис. 1).

Термическая обработка покрытий. После прогрева в течение 2 ч при температуре 250 °С в атмосфере аргона элементный состав покрытий практически не изменяется, а рост температуры термообработки до 400 °С приводит к увеличению доли меди до 80 мас. % (по-видимому, в результате испарения олова). Окраска покрытий, прогретых при 250 °С, почти не изменяется, появляются лишь зеленовато-фиолетовые следы оксидной пленки, в то время как золотистые полуматовые покрытия, прогретые при 400 °С, становятся темно-серыми. Скорее всего, это связано с изменением не только элементного, но и фазового состава, а также морфологии поверхности покрытий.

Действительно выявлено, что прогрев образцов при 250 °С приводит к появлению новых фаз – $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ и $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, количество и интенсивность рефлексов фаз Cu_6Sn_5 , $\beta\text{-(Cu, Sn)}$, оксидов меди CuO и олова SnO_2 увеличиваются (рис. 2, а).

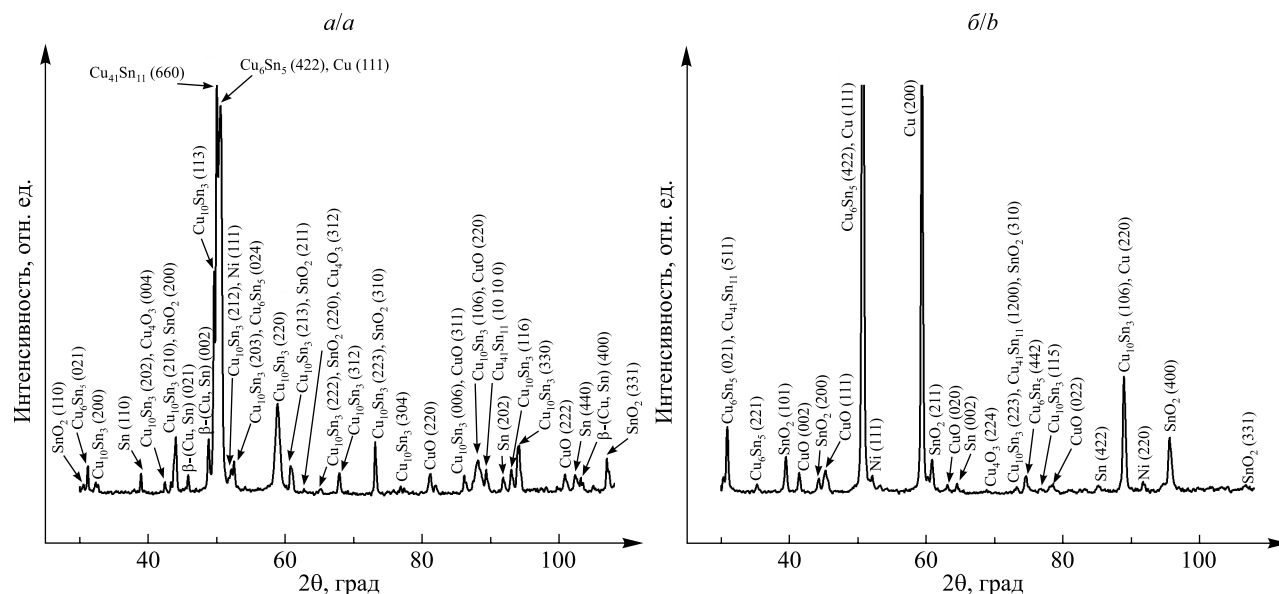


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий Cu – Sn, прогретых при температуре 250 °С (а) и 400 °С (б) в течение 2 ч. Содержание меди: а – 70 мас. %, б – 80 мас. %

Fig. 2. X-ray patterns of Cu – Sn coatings heated at temperature of 250 °С (а) and 400 °С (б) for 2 h. Copper content: а – 70 wt. %, б – 80 wt. %

Данные рентгенофазового анализа, представленные на рис. 2, б, показывают, что при повышении температуры прогрева от 250 до 400 °С новые фазы не образуются (однако появляются следовые количества оксида меди Cu_2O), а интенсивность и количество рефлексов интерметаллических соединений, твердых растворов и оксидов возрастают.

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) свидетельствуют, что при прогреве происходит изменение формы частиц: округлая форма частиц трансформируется в многоугольную, проявляется их кристаллическая огранка (рис. 3). Такое превращение становится заметнее при повышении температуры от 250 до 400 °С. Предельные размеры частиц при этом не изменяются, а средние размеры возрастают в 2 раза при прогреве до 400 °С.

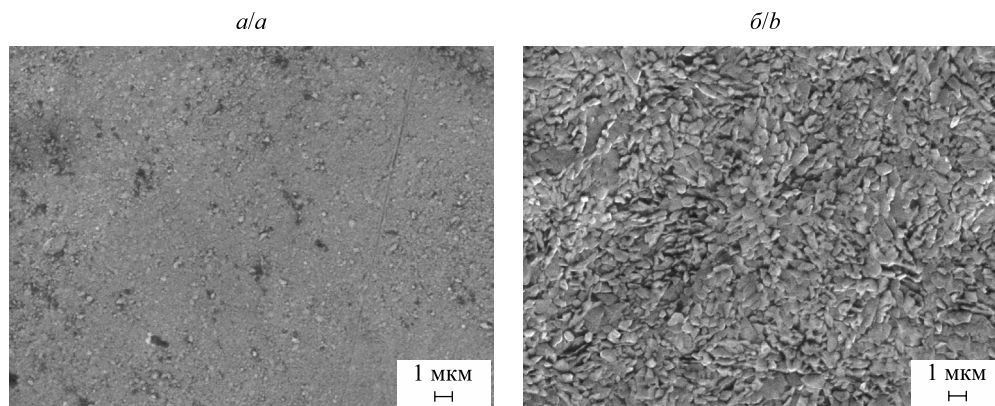


Рис. 3. Микроструктура покрытий Cu – Sn, прогретых при температуре 250 °С (а) и 400 °С (б) в течение 2 ч.
Содержание меди: а – 70 мас. %, б – 80 мас. %

Fig. 3. Microstructure of Cu – Sn coatings heated at temperature 250 °С (а) and 400 °С (б) for 2 h.
Copper content: а – 70 wt. %, б – 80 wt. %

Выщелачивание исходных и прогретых покрытий. Для установления оптимальных условий выщелачивания покрытия выдерживали в 7,5 моль/дм³ растворе NaOH в течение 24 сут при комнатной температуре.

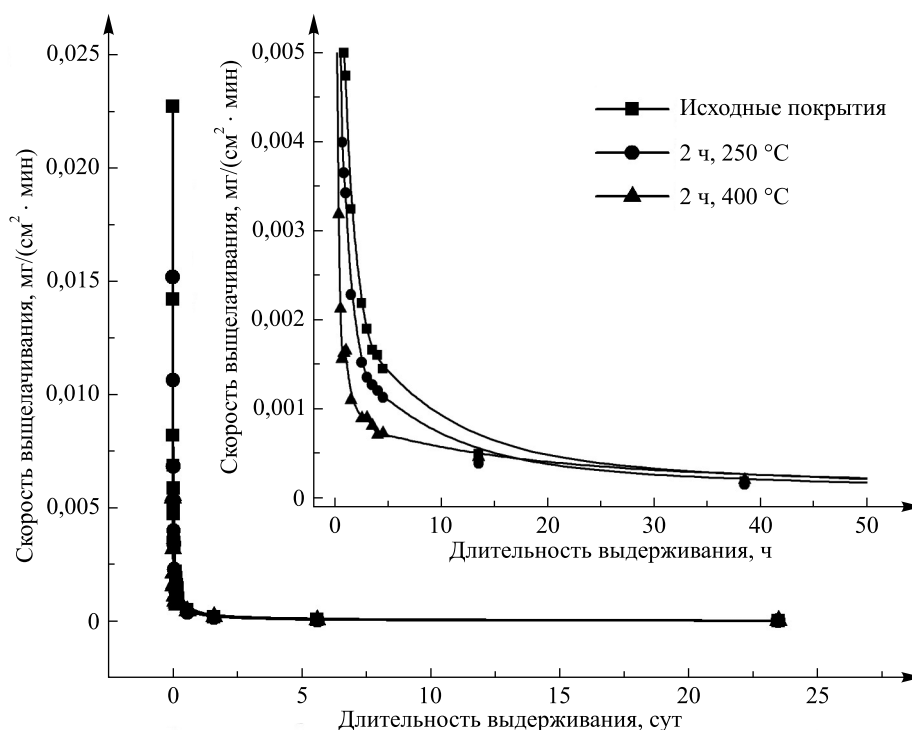


Рис. 4. Зависимость скорости выщелачивания покрытий от длительности выдерживания в 7,5 моль/дм³ растворе NaOH при комнатной температуре до и после прогрева при 250 и 400 °С

Fig. 4. Dependence of the rate of coatings leaching on the duration of their treatment in 7.5 mol/dm³ NaOH solution at a room temperature before and after heating at 250 and 400 °С

Данные об убыли массы исходных и прогретых покрытий в процессе щелочной обработки за единицу времени, отнесенные к единице площади поверхности, свидетельствуют, что после 14 ч выщелачивания скорость выщелачивания изменяется незначительно независимо от термообработки. За это время уносится около 5 % массы покрытия. Дальнейшее увеличение длительности выдерживания в 7,5 моль/дм³ растворе КОН до 24 сут приводит к дополнительному уменьшению массы покрытия всего лишь на 2 %. Несмотря на то что после 14 ч выщелачивания масса покрытия, хотя и незначительно, продолжает убывать, этого времени достаточно для проявления покрытиями наиболее высокой электрокаталитической активности и коррозионной устойчивости в растворе щелочи.

Установлено, что в ходе выщелачивания доля меди в прогретых покрытиях не изменяется, а в исходных покрытиях уменьшается примерно на 10 мас. % и составляет около 60 мас. %. Вероятнее всего, это связано с частичным растворением либо меди, либо интерметаллида Cu₆Sn₅, либо твердого раствора β-(Cu, Sn). Фазовый состав исходных покрытий после выщелачивания изменяется незначительно: увеличивается интенсивность рефлексов меди, олова и интерметаллида Cu₆Sn₅, возрастает количество рефлексов оксидов меди CuO и олова SnO₂, а также появляются малоинтенсивные рефлексы фазы смешанного оксида меди Cu₄O₃ (рис. 5, а).

Исследование методом СЭМ показало, что в результате выщелачивания размеры наблюдаемых частиц уменьшаются почти в 2 раза, появляются поры размером в основном до 100 нм и в количестве до нескольких пор на 1 мкм². В прогретых покрытиях после выщелачивания обнаружены контрастные агломераты сферической формы, которые можно отнести к оксидам металлов.

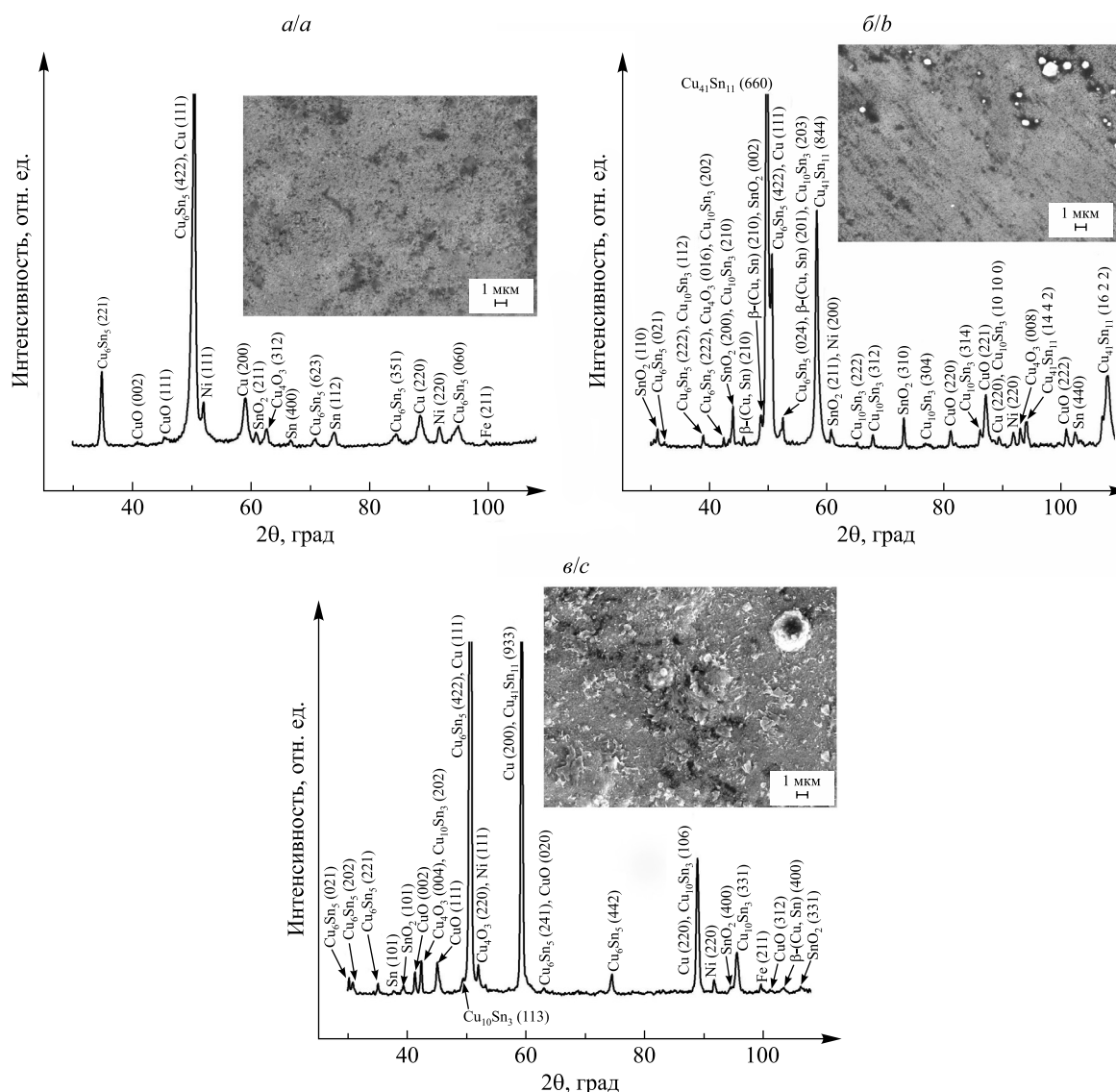


Рис. 5. Фазовый состав и микроструктура выщелоченных покрытий Cu – Sn: а – исходное покрытие, б – покрытие, прогретое при 250 °С в течение 2 ч, в – покрытие, прогретое при 400 °С в течение 2 ч

Fig. 5. Phase composition and microstructure of leached Cu – Sn coatings: а – initial coating, б – coating heated at 250 °C for 2 h, в – coating heated at 400 °C for 2 h

Электрокаталитическая активность покрытий Cu – Sn в процессах выделения водорода и кислорода при щелочном электролизе воды. Результаты анализа катодной и анодной поляризации исследуемых электродов с покрытиями Cu – Sn, электродов без покрытия и электродов с никелевым покрытием в 0,1 моль/дм³ растворе КОН приведены в таблице. Потенциал начала выделения водорода (E_{H_2}) на электродах без покрытия, электродах с никелевым покрытием или покрытиями Cu – Sn до и после прогрева находится в пределах от –1,10 до –0,70 В. Для электродов с покрытием Cu – Sn, прогретым при 400 °С, выделение водорода начинается при наименее отрицательном потенциале (–0,70 В).

Минимальные затраты электроэнергии для достижения плотности тока выделения водорода 10 мА/см² характерны для электродов с покрытиями Cu – Sn, прогретыми при 400 °С до и после выщелачивания ($E_{j=10}$ равен –0,82 и –0,94 В соответственно). При этом максимальная плотность катодного тока выделения водорода на этих же электродах составляет 50 и 66 мА/см², что в 1,3–1,7 раза больше максимальной плотности катодного тока выделения водорода на электроде с никелевым покрытием и в 23–30 раз выше максимальной плотности катодного тока выделения водорода на электродах с исходными покрытиями Cu – Sn. Стоит отметить, что при испытании исходных покрытий Cu – Sn выделение водорода не достигает плотности тока 10 мА/см², т. е. каталитическая активность этого образца в реакции выделения водорода отсутствует. Прогрев покрытий во всех случаях вызывает резкое увеличение максимальной плотности тока. Выщелачивание по-разному влияет на выделение водорода: интенсифицирует его при более высокотемпературном прогреве, но подавляет в отсутствие прогрева или в случае прогрева образцов при 250 °С.

Потенциал начала выделения кислорода (E_{O_2}) на всех испытанных электродах до и после прогрева имеет близкие значения (от 0,62 до 0,71 В). Наименьший потенциал выделения кислорода при плотности тока 10 мА/см² характерен для электродов с выщелоченными покрытиями Cu – Sn до и после их прогрева и равен (0,88 ± 0,01) В. Однако максимальная плотность анодного тока достигнута именно для прогретых при 250 или 400 °С, а затем выщелоченных покрытий. Она составляет 108–114 мА/см², что более чем в 3 раза выше максимальной плотности анодного тока, достигнутой для исходных покрытий Cu – Sn, и в 2 раза больше максимальной плотности анодного тока, достигнутой для электродов с никелевыми покрытиями.

Катодная и анодная поляризация

Cathodic and anodic polarisation

Покрытие стального электрода	Катодная поляризация			Анодная поляризация		
	$E_{H_2} \pm 0,05$, В	$E_{j=10} \pm 0,03$, В	$j_{max} \pm 0,3$, мА/см ²	$E_{O_2} \pm 0,04$, В	$E_{j=10} \pm 0,03$, В	$j_{max} \pm 0,5$, мА/см ²
Без покрытия	–1,10	–1,47	–13,0	0,63	0,84	30,8
Никелевое покрытие	–1,00	–1,26	–40,0	0,62	0,89	50,0
Покрытие Cu – Sn: исходное	–0,90	–	–2,2	0,62	1,00	30,3
прогретое при 250 °С в течение 2 ч	–0,90	–0,97	–41,7	0,62	0,94	50,0
прогретое при 400 °С в течение 2 ч	–0,70	–0,82	–50,0	0,71	1,11	36,5
исходное выщелоченное	–0,80	–	–1,1	0,64	0,88	40,0
прогретое при 250 °С в течение 2 ч, выщелоченное	–1,20	–1,48	–10,5	0,64	0,87	113,6
прогретое при 400 °С в течение 2 ч, выщелоченное	–0,75	–0,94	–65,9	0,65	0,89	108,2

Коррозионная устойчивость покрытий Cu – Sn в растворах щелочи. Поскольку в процессе электролиза воды требуется высокая коррозионная устойчивость электродов, были сопоставлены коррозионные диаграммы электродов с покрытиями Cu – Sn, электрода без покрытия и электрода с никелевым покрытием (рис. 6). Наибольшее значение потенциала коррозии ($E_{кор}$) в 0,1 моль/дм³ растворе КОН, равное 0,000 В, и наименьший ток коррозии характерны для стального электрода с покрытием на основе сплава Cu – Sn, прогретым при 400 °С (см. рис. 6, б, кривая 5). Наиболее отрицательное значение $E_{кор}$, равное –0,270 В, хотя и не самый высокий показатель тока коррозии, имеет стальной электрод без покрытия (см. рис. 6, а, кривая 1). Остальные электроды имеют промежуточное значение потенциалов коррозии в пределах от –0,050 до –0,005 В. Большинство из этих электродов (электроды с никелевыми

покрытиями, исходные и прогретые при 250 °С электроды с покрытиями Cu – Sn независимо от выщелачивания) по потенциалу коррозии близки к электроду с прогретым при 400 °С выщелоченным покрытием Cu – Sn (см. рис. 6, а – в, кривые 2–4, 6, 7).

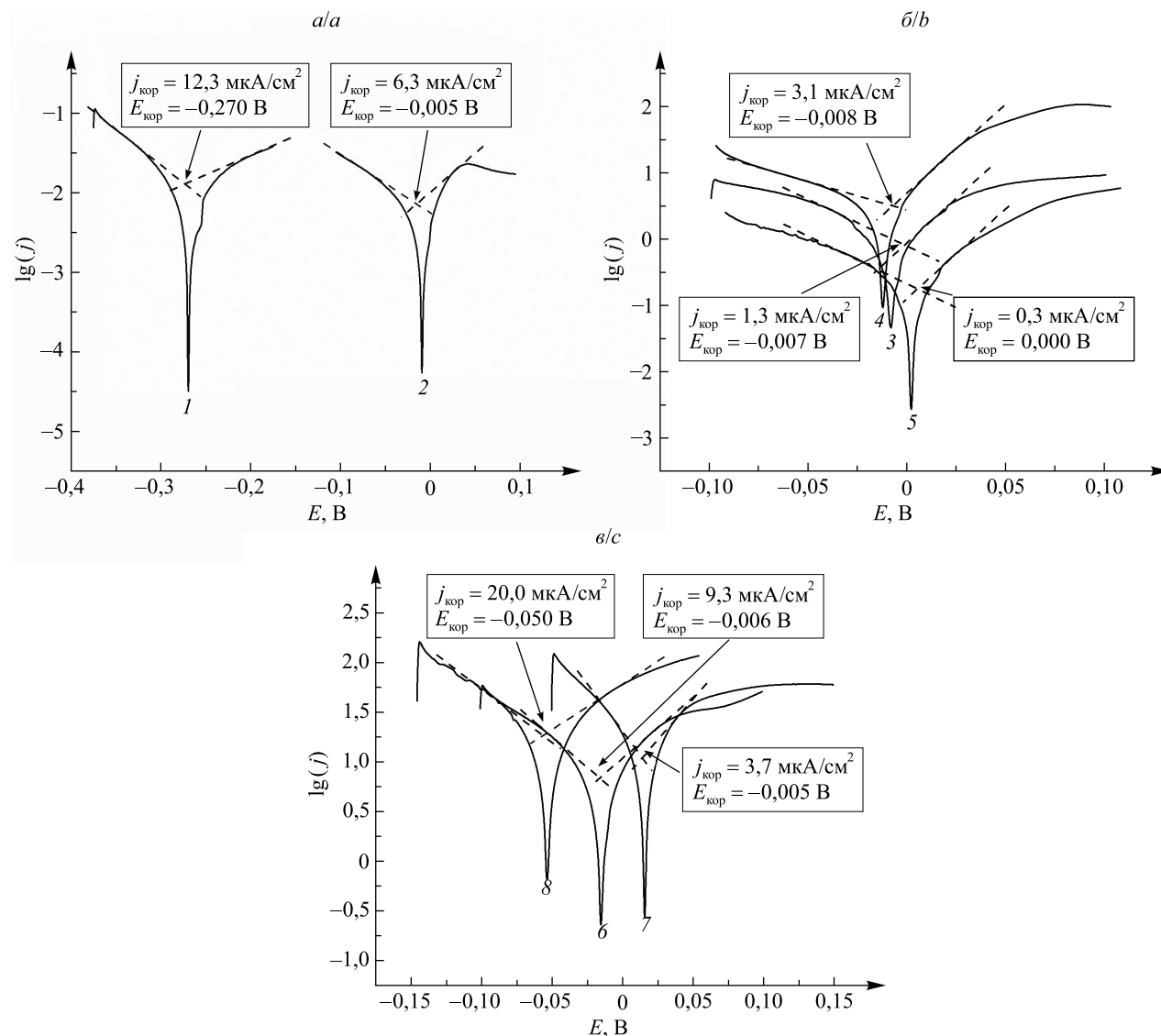


Рис. 6. Коррозионные диаграммы электродов в 0,1 моль/дм³ растворе КОН:

а – стальной электрод без покрытия (1) и с никелевым покрытием (2);
б – электроды с невыщелоченными покрытиями Cu – Sn (3 – исходные, 4 – прогретые при 250 °С, 5 – прогретые при 400 °С); в – электроды с выщелоченными покрытиями Cu – Sn (6 – исходные, 7 – прогретые при 250 °С, 8 – прогретые при 400 °С)

Fig. 6. Corrosion diagrams of electrodes in 0.1 mol/dm³ KOH solution:

а – steel electrode (1) and steel electrode with nickel coating (2);
б – unleached Cu – Sn coatings (3 – original, 4 – heated at 250 °C, 5 – heated at 400 °C);
с – leached Cu – Sn coatings (6 – original, 7 – heated at 250 °C, 8 – heated at 400 °C)

Все покрытия Cu – Sn, как исходные, так и прогретые, характеризуются малыми токами коррозии, в 2–20 раз меньшими, чем токи коррозии для никелевых покрытий. Снижение тока коррозии особенно заметно в случае прогрева при 400 °С (см. рис. 6, б, кривая 5). Данный факт может быть обусловлен наличием в этих покрытиях большего количества устойчивых интерметаллических соединений после прогрева, чем до прогрева. При выщелачивании, наоборот, токи коррозии возрастают, поскольку покрытия становятся менее плотными (см. рис. 6, в).

Закключение

Предложены состав раствора и условия электрохимического осаждения покрытий Cu – Sn (скорость осаждения 3 мкм/ч, плотность тока 2 мА/см², ВТ 70 %) из стабильного этиленгликолевого электролита, содержащего 0,09–0,15 моль/дм³ CuCl₂, 0,05 моль/дм³ SnCl₄, 0,09 моль/дм³ Na₂EDTA, 0,6 моль/дм³ HCl.

Определено, что получаемые покрытия включают около 70 мас. % меди и состоят из кристаллических фаз меди, интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 , никеля, железа, твердого раствора $\beta\text{-(Cu, Sn)}$, олова, а также следовых количеств оксидов меди CuO и олова SnO_2 . Покрытия имеют декоративный вид, мелкозернистую плотноупакованную структуру и состоят из округлых частиц с размерами в пределах 50–1000 нм (в основном около 300 нм).

Установлено, что элементный состав покрытий в результате прогрева в атмосфере аргона при 250 °C не изменяется, но доля олова уменьшается до 20 мас. % в случае прогрева при 400 °C. При прогреве дополнительно формируются кристаллические фазы интерметаллических соединений $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, а также оксида меди Cu_4O_3 , происходит изменение формы частиц, проявляется их кристаллическая огранка.

Найдено, что при выщелачивании масса покрытий изменяется незначительно, в основном за счет уменьшения содержания меди или интерметаллических соединений, состав кристаллических фаз не меняется, однако обнаруживается образование следовых количеств смешанного оксида меди Cu_4O_3 . Выщелачивание приводит к уменьшению средних размеров частиц и появлению пор в покрытиях.

Выявлено, что наиболее высокой электрокаталитической активностью в процессах выделения водорода на катоде и кислорода на аноде при электролизе 0,1 моль/дм³ раствора KOH, превышающей активность электродов с никелевым покрытием, обладают прогретые при 400 °C покрытия Cu – Sn. Выщелачивание вызывает небольшое увеличение их активности.

Показано, что наименьший ток коррозии в 0,1 моль/дм³ растворе KOH характерен для электрода с покрытием на основе сплава Cu – Sn, прогретым при 400 °C. Выщелачивание снижает коррозионную устойчивость покрытий Cu – Sn.

Библиографические ссылки

1. Navarro RM, Guil R, Fierro JLG. Introduction to hydrogen production. *Compendium of Hydrogen Energy*. 2015;1:21–61. DOI: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00002-9.
2. Wang S, Lu A, Zhong C-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. 2021;8(1):4. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x.
3. Liang X, Wu X, Li X, Mao J, Gai Q. Preparation of NiAl coated nickel foam cathode for alkaline water electrolysis using atmospheric plasma spraying. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15:5916–5926. DOI: 10.20964/2020.06.61.
4. Aliyev ASH, Guseynova RG, Gurbanova UM, Babanly DM, Fateev VN, Pushkareva IV, et al. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Problems*. 2018;3:283–306. DOI: 10.32737/2221-8688-2018-3-283-306.
5. Chakarova V, Monev M. Electrocatalytic properties of electroless Ni – P coatings towards hydrogen evolution reaction in alkaline solution: Ni – P coatings deposited on steel substrate at different concentrations of sodium hypophosphite. *Electrocatalysis*. 2023;14(2):259–266. DOI: 10.1007/s12678-022-00791-x.
6. Đurovič M, Hnát J, Strečková M, Bouzek K. Efficient cathode for the hydrogen evolution reaction in alkaline membrane water electrolysis based on NiCoP embedded in carbon fibres. *Journal of Power Sources*. 2023;556:232506. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022/232506.
7. Hamada AS, Karjalainen LP. Corrosion behaviour of high-Mn TWIP steels with electroless Ni – P coating. *The Open Corrosion Journal*. 2010;3:1–6. DOI: 10.2174/1876503301003010001.
8. Jovic BM, Lacnjevac UC, Krstajic NV, Jovic VD. Ni – Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2013;114:813–818. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
9. He J, Dettelbach KE, Huang A, Berlinguette CP. Brass and bronze as effective CO₂ reduction electrocatalysts. *Angewandte Chemie*. 2017;56(52):16579–16584. DOI: 10.1002/anie.201709932.
10. Morimoto M, Takatsuji Y, Yamasaki R, Hashimoto H, Nakata I, Sakakura T, et al. Electrodeposited Cu – Sn alloy for electrochemical CO₂ reduction to CO/HCOO[–]. *Electrocatalysis*. 2018;9:323–332. DOI: 10.1007/s12678-017-0434-2.
11. Stojkovikj S, El-Nagar GA, Firschke F, Pardo Pérez LC, Choubrac L, Najdoski M, et al. Electrocatalyst derived from waste Cu – Sn bronze for CO₂ conversion into CO. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021;13(32):38161–38169. DOI: 10.1021/acsami.1c05015.
12. Liu Y, Jiang K, Yang S. Integrated anode electrode composited Cu – Sn alloy and separator for microscale lithium ion batteries. *Materials*. 2019;12(4):603–613. DOI: 10.3390/ma12040603.
13. Telli E. Copper-zinc and copper-iron binary electrode for hydrogen evolution reaction. *Sakarya University Journal of Science*. 2018;22(3):945–951. DOI: 10.16984/soaufenbilder.310429.
14. Ngamlerdpokin K, Tantavichet N. Electrodeposition of nickel – copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(6):2505–2515. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.013.
15. Perez-Alonso FJ, Adan C, Rojas S, Peña MA, Fierro JLG. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(10):5204–5212. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.186.
16. Louie MW, Bell AT. An investigation of thin-film Ni – Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(33):12329–12337. DOI: 10.1021/ja405351s.
17. Воробьева ТН, Галуза МГ, Врублевская ОН, Понятовский ОВ, Веретенникова ЕА. Электрохимическое осаждение сплава медь – олово из гликолевых электролитов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:69–78. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-69-78.
18. Галуза МГ, Воробьева ТН. Гальванические покрытия Cu – Zn на электродах для получения водорода и кислорода электролизом раствора щелочи. *Свиридовские чтения*. 2023;19:21–36.

References

1. Navarro RM, Guil R, Fierro JLG. Introduction to hydrogen production. *Compendium of Hydrogen Energy*. 2015;1:21–61. DOI: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00002-9.
2. Wang S, Lu A, Zhong C-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. 2021;8(1):4. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x.
3. Liang X, Wu X, Li X, Mao J, Gai Q. Preparation of NiAl coated nickel foam cathode for alkaline water electrolysis using atmospheric plasma spraying. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15:5916–5926. DOI: 10.20964/2020.06.61.
4. Aliyev AS, Guseynova RG, Gurbanova UM, Babanly DM, Fateev VN, Pushkareva IV, et al. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Problems*. 2018;3:283–306. DOI: 10.32737/2221-8688-2018-3-283-306.
5. Chakarova V, Monev M. Electrocatalytic properties of electroless Ni – P coatings towards hydrogen evolution reaction in alkaline solution: Ni – P coatings deposited on steel substrate at different concentrations of sodium hypophosphite. *Electrocatalysis*. 2023;14(2):259–266. DOI: 10.1007/s12678-022-00791-x.
6. Đurović M, Hnát J, Strečková M, Bouzek K. Efficient cathode for the hydrogen evolution reaction in alkaline membrane water electrolysis based on NiCoP embedded in carbon fibres. *Journal of Power Sources*. 2023;556:232506. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022/232506.
7. Hamada AS, Karjalainen LP. Corrosion behaviour of high-Mn TWIP steels with electroless Ni – P coating. *The Open Corrosion Journal*. 2010;3:1–6. DOI: 10.2174/1876503301003010001.
8. Jovic BM, Lacnjevac UC, Krstajic NV, Jovic VD. Ni – Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2013;114:813–818. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
9. He J, Dettelbach KE, Huang A, Berlinguette CP. Brass and bronze as effective CO₂ reduction electrocatalysts. *Angewandte Chemie*. 2017;56(52):16579–16584. DOI: 10.1002/anie.201709932.
10. Morimoto M, Takatsuji Y, Yamasaki R, Hashimoto H, Nakata I, Sakakura T, et al. Electrodeposited Cu – Sn alloy for electrochemical CO₂ reduction to CO/HCOO[–]. *Electrocatalysis*. 2018;9:323–332. DOI: 10.1007/s12678-017-0434-2.
11. Stojkovic S, El-Nagar GA, Firsche F, Pardo Pérez LC, Choubac L, Najdoski M, et al. Electrocatalyst derived from waste Cu – Sn bronze for CO₂ conversion into CO. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021;13(32):38161–38169. DOI: 10.1021/acsami.1c05015.
12. Liu Y, Jiang K, Yang S. Integrated anode electrode composited Cu – Sn alloy and separator for microscale lithium ion batteries. *Materials*. 2019;12(4):603–613. DOI: 10.3390/ma12040603.
13. Telli E. Copper-zinc and copper-iron binary electrode for hydrogen evolution reaction. *Sakarya University Journal of Science*. 2018;22(3):945–951. DOI: 10.16984/sofenbilder.310429.
14. Ngamlardpokin K, Tantavichet N. Electrodeposition of nickel – copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(6):2505–2515. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.013.
15. Perez-Alonso FJ, Adan C, Rojas S, Peña MA, Fierro JLG. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(10):5204–5212. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.186.
16. Louie MW, Bell AT. An investigation of thin-film Ni – Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(33):12329–12337. DOI: 10.1021/ja405351s.
17. Vorobyova TN, Haluza MG, Vrublevskaya ON, Paniatouski AV, Veretennikova EA. Electrodeposition of copper – tin alloys from glycol electrolytes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:69–78. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-69-78.
18. Galuza MG, Vorobyova TN. Galvanic Cu – Zn coatings on electrodes for the production of hydrogen and oxygen by electrolysis of an alkali solution. *Sviridovskie chteniya*. 2023;19:21–36. Russian.

Получена 13.11.2023 / исправлена 13.12.2023 / принята 13.12.2023.
Received 13.11.2023 / revised 13.12.2023 / accepted 13.12.2023.