

Євгенія ЗАВЕРАЧ

КОРОЗИЙНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ni-Cu СПЛАВІВ, ОСАДЖЕНИХ З ЦИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

*Хмельницький національний університет
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна. E-mail: evgzaverach@ukr.net*

Ievgeniia ZAVERACH

CORROSION AND CATALYTICAL PROPERTIES OF Ni-Cu ALLOYS DEPOSITED FROM CITRATE ELECTROLYTE

*Khmelnytsky National University
11, Institutaska St., Khmelnytsky, 29016, Ukraine. E-mail: evgzaverach@ukr.net*

ABSTRACT

The study of electrodeposited nickel alloys is motivated from the prediction of synergy of attractive properties with various combinations of different chemical elements. So, nickel-copper alloys were characterized high corrosion resistance and electrocatalytical activity towards oxidation-reduction reactions, in particular electrooxidation of alcohols. Many coating baths were developed to electroplate nickel alloys. Citrate electrolytes are non-toxic, have good stability and low cost; high thickness coatings with low residual stress can be deposited from citrate bath. The main purpose of this work is to determine the influence of bath composition and operating conditions on the electrodeposition of Ni-Cu alloys from citrate electrolyte and to investigate their corrosion and catalytical properties.

Chemical and phase composition, morphology of Ni-Cu coatings were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron spectroscopy (SEM). The corrosion performance of Ni-Cu alloys was determined by using potentiostatic polarization in 3,5% NaCl. The alcohol oxidation was investigated by using cyclic voltammetry in 1M NaOH.

It was found that Ni-Cu coatings had a more positive corrosion potentials and smaller corrosion currents than matte and bright nickel. It can be attributed to smoothness and very low porosity of Ni-Cu coatings and formation of single-phase solid-solution alloys.

A gradual increase in the oxidation current at the anodic sweep starts at 0,6 V when the active sites with NiOOH/Ni(OH)₂ mediator have been formed on the alloy surface. The anodic peak of methanol oxidation appeared at 0,87 V and ethanol oxidation – at 0,7 V. Ni-Cu alloys showed higher electrocatalytic activity towards the methanol oxidation compared to the pure nickel coatings.

KEY WORDS: *nickel, Ni-Cu alloys, citrate electrolyte, electrodeposition, corrosion properties, electrooxidation of alcohols.*

ВСТУП

Значний інтерес до сплавів, отриманих при електрохімічному осадженні, обумовлений тим, що загалом перелік гальванічних покриттів з чистих металів відносно невеликий і до того ж ці покриття не завжди можуть забезпечити необхідний комплекс функціональних властивостей. Слід також відмітити, що в деяких випадках фазовий склад, структура та фізико-хімічні характеристики електрохімічних сплавів відрізняються від сплавів такого ж складу, отриманих термічно [1].

Відомо, що для електроосаджених нікелевих сплавів характерним є поява синергетичного ефекту при комбінації властивостей компонентів-металів. Так, нікель-мідні сплави характеризуються підвищеною корозійною стійкістю та електрокаталітичною активністю до багатьох реакцій, зокрема й окиснення спиртів [2–5].

Для електроосадження Ni-Cu сплавів запропонований ряд комплексних електролітів, серед яких цитратний відрізняється нетоксичністю, стабільністю, низькою вартістю, можливістю отримання товстошарових покриттів з низькими внутрішніми напруженнями [6].

Тому мета представленої роботи полягала у визначенні впливу складу електроліту та умов осадження на формування Ni-Cu сплавів з цитратного електроліту та дослідженні їх корозійних і каталітичних властивостей.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Ni-Cu сплави були осаджені з цитратного електроліту наступного складу (g/l): NiSO₄·7H₂O 180–185; CuSO₄·5H₂O 5–6; Na₃C₆H₅O₇ 70–80; pH 4,5–5. У ряді експериментів до електроліту вводили блискотвірні добавки: 1 g/l сахарину або 1 g/l сахарину та 3 g/l гліцеринового альдегіду. Умови осадження: густина струму i_k 2 A/dm², температура електроліту t 35–40 та 50–55 °C. Покрыття матовим нікелем отримували з сульфатного електроліту (g/l): NiSO₄·7H₂O 140–200; NiCl₂·6H₂O 30–40; H₃BO₃ 25–30; Na₂SO₄·10H₂O 40–50; MgSO₄·7H₂O 50–60; pH 5–5,5 при $i = 1$ A/dm² та t = 50–55 °C. Блискучі Ni покриття формували у електроліті наступного складу (g/l): NiSO₄·7H₂O 250–300; NiCl₂·6H₂O 50–60; H₃BO₃ 25–30; гліцериновий альдегід 3; сахарин 1,2; pH 4–5,5 при $i = 1,5$ A/dm² та t = 50–55 °C. Покрыття осаджували на підкладки з вуглецевої сталі, які перед нанесенням проходили попередню підготовку: механічну зачистку, знежирення та травлення. Товщина Ni-Cu покриттів становила 20 та 30 μm, а Ni покриттів – 20 μm. Після проведення електролізу зразки з Ni-Cu покриттями промивали холодною проточною водою, сушили на повітрі і проводили візуальну оцінку їх декоративного вигляду та визначення зчеплення з підкладкою методом згину.

Хімічний склад електроосаджених Ni-Cu сплавів встановлювали за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу з використанням прецизійного настільного аналізатора EXPERT 3L. Рентгеноструктурні дослідження проводили на багатофункціональному дифрактометрі MiniFlex 600 від компанії Rigaku при пропусканні випромінювання CoK_α зλ 1,79021 Å. Напруга на рентгеновській трубці становила 40 kV, а струм трубки – 15 mA. Вимірюваний кут дифракції 2θ змінювався в межах від 10 до 100° з кроком сканування 0,02°. Морфологію зразків визначали при використанні скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO MA10 з системою керування SmartSEM™.

Корозійні показники Ni-Cu покриттів знаходили при обробці потенціостатичних кривих, знятих у 3,5% розчині NaCl. Електроокиснення метанолу та етанолу у лужному середовищі (1M NaOH) досліджувалось циклічною вольтамперометрією при швидкості розгортки потенціалу 10 mV/s. Концентрація CH₃OH становила 0,3; 1; 2 mol/L, а C₂H₅OH – 1 та 2 mol/l. Полярizaційні виміри проводили у скляній електрохімічній комірці, використовуючи хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний платиновий електрод, за допомогою потенціостату ПП-50-1.1 з програматором ПР-8. Вольтамперограми реєстрували самописцем ПДА 1-01. Потенціали перераховані на стандартну водневу шкалу.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При проведенні першої серії експериментів визначено, що хороший декоративний вигляд, рівномірність та відмінне зчеплення з підкладкою мали Ni-Cu покриття, сформовані в цитратному електроліті без блискотвірних добавок та з 1 g/l сахарину. Хоча у [7] відмічається, що при певних умовах осадження натрій цитрат може відігравати роль блискотвірного додатка, проте покриття, осаджені у електроліті без добавок, були матовими, а отримані при наявності сахарину–напівблискучими. На рівномірність та низьку поруваність покриттів Ni-Cu сплавам вказують і результати скануючої електронної мікроскопії (рис. 1 а).

Підвищення температури від 35 до 55 °C не відобразилось помітним чином на якості покриттів, проте дещо зріс вихід за струмом від 86 до 90%. Збільшення виходу за струмом з підвищенням температури можна пов'язати з тим, що внаслідок прискорення процесу дифузії знижується хімічна поляризація і потенціал осадження нікелю стає більш позитивним. Як виявилось, якісні покриття Ni-Cu сплавом з цитратного електроліту можливо отримати при відносно невисокій температурі, що дозволить помітно знизити енергетичні витрати, пов'язані з підігрівом ванни, та зменшити час підготовки перед роботою.

Введення в електроліт двох блискотвірних добавок, 1 g/l сахарину та 3 g/l гліцеринового альдегіду, призводило до осадження покриттів з сильним блиском, але з незадовільним зчепленням з основою. Гліцериновий альдегід, як блискотвірний додаток другого класу, здатний призвести до зміни умов кристалізації та збільшення внутрішніх

напружень у гальваноосадах. Крихкість покриттів може бути також обумовлена і більш інтенсивним виділенням водню, оскільки певні блискотвірні добавки сприяють зміщенню потенціалу катода до більш негативних значень [7].

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу показали, що Ni-Cu сплави, осаджені з електроліту без блискотвірних добавок, містять: Ni $94,41\pm 0,08$; Cu $5,10\pm 0,01$; Co $0,49\pm 0,02$ wt.%. Незначна інтенсивність дифракційних піків на рентгенограмах вказує на утворення твердого розчину міді в нікелі, а їх розташування при 2θ $44,58^\circ$, $52,06^\circ$, $76,46^\circ$, $93,02^\circ$ (рис. 1 *b*) свідчить про те, що цей твердий розчин має параметри кристалічної ґратки близькі до тих, що характерні для чистого нікелю – кубічна ґратка з довжиною ребра $3,529 \text{ \AA}$.

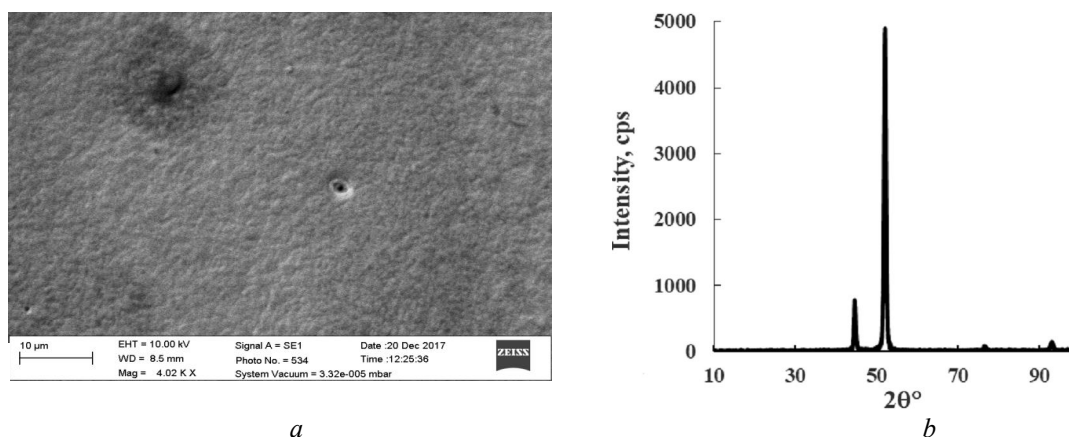


Рис. 1. Мікрофотографія (*a*) та рентгенограма Ni-Cu сплаву (*b*), осадженого з цитратного електроліту без блискотвірних добавок при $t = 35 - 40^\circ\text{C}$.

Fig. 1. SEM micrograph (*a*) and XRD pattern of Ni-Cu alloy (*b*) deposited from citrate electrolyte with out brigh teners at $t = 35 - 40^\circ\text{C}$.

Потенціостатичні поляризаційні криві сталевих зразків з покриттями матовим і блискучим нікелем та Ni-Cu сплавами (товщина покриттів $20 \mu\text{m}$), одержані у $3,5\%$ NaCl, представлені на рис. 2 *a* визначені корозійні показники, потенціали корозії E_c та струми корозії i_c , зведені у табл. 1.

Таблиця 1. Корозійні показники Ni та Ni-Cu покриттів
Table 1. Corrosion characteristics of Ni and Ni-Cu coatings

Різновид покриття	E_c, V	$i_c, \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Матовий нікель	$-0,11 \pm 0,01$	$11,10 \pm 0,12$
Блискучий нікель	$-0,07 \pm 0,01$	$8,10 \pm 1,55$
Ni-Cu сплав, електроліт без блискотвірних добавок	$0,030 \pm 0,015$	$4,00 \pm 0,70$
Ni-Cu сплав, електроліт з 1 g/l сахарину	$0,035 \pm 0,005$	$7,50 \pm 1,00$
Ni-Cu сплав, електроліт з 1 g/l сахарину та 3 g/l гліцеринового альдегіду	$-0,22 \pm 0,02$	$20,20 \pm 0,02$

Результати поляризаційних вимірів показали, що більш висока корозійна стійкість притаманна Ni-Cu покриттям, осадженим з цитратного електроліту без добавок та при наявності 1 g/l сахарину. Потенціали корозії для зразків з цими Ni-Cu покриттями були більш додатніми, а струми корозії – нижчими, ніж для зразків з покриттями матовим та блискучим нікелем (табл. 1). Очевидно, що висока корозійна стійкість обумовлена формуванням при сумісному осадженні нікелю та міді однофазного твердого розчину. Покращення корозійних властивостей також можна пов'язати і з нижчою поруватістю покриттів Ni-Cu сплавами (рис. 1 *a*) у порівнянні з Ni покриттями.

В останній серії експериментів була визначена каталітична активність отриманих Ni-Cu сплавів (товщина покриттів $30 \mu\text{m}$) до електроокиснення метанолу та етанолу у 1M NaOH. Їх результати представлені на рис. 3 та 4 і у табл. 2. Як видно з рис. 3 та 4 при анодній розгортці потенціалу суттєве зростання струму спостерігалось при $E > 0,6 \text{ V}$, тобто коли на поверхні сплаву сформувались оксидні шари. При анодній поляризації у 1M NaOH на поверхні Ni-Cu сплавів

спочатку утворюються NiO та Ni(OH)₂ (E = 0,052 – 0,122 V), що призводить до збагачення поверхні електродів міддю. При потенціалах 0,6 – 0,7 V Ni(OH)₂ окислюється до гідроксосополуки вищої валентності NiOOH, а мідь – до Cu₂O, CuO, а надалі повністю до Cu(OH)₂ [4, 5]. Саме останнім процесам відповідає хвиля струму на кривій 1 рис. 3 та 4. Таким чином поверхня електродів з Ni-Cu сплавами у лужному середовищі представляє собою суміш NiOOH та Cu(OH)₂. Відповідно електроокиснення спиртів з помітною швидкістю починається тільки тоді, коли на електродній поверхні сформовані активні місця з каталізатором-переносником NiOOH/Ni(OH)₂.

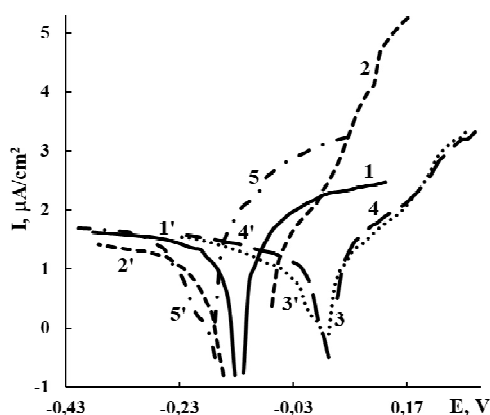


Рис. 2. Поляризаційні анодні (1–5) та катодні (1'–5') криві у 3,5% NaCl: матовий нікель (1, 1'); блискучий нікель (2, 2'); Ni-Cu сплав, електроліт без блискотвірних додатків (3, 3'); Ni-Cu сплав, електроліт з сахарином (4, 4'); Ni-Cu сплав, електроліт з сахарином та глицериновим альдегідом (5, 5').

Fig. 2. Polarization anodic (1–5) and cathodic (1'–5') curves in 3,5% NaCl: matte nickel (1, 1'); bright nickel (2, 2'); Ni-Cu alloy, electrolyte with out bright teners (3, 3'); Ni-Cu alloy, electrolyte with saccharin (4, 4'); Ni-Cu alloy, electrolyte with saccharin and glycer aldehyde (5, 5').

Анодний пік окиснення метанолу знаходився при 0,872 V, а етанолу при 0,7 V, тобто при потенціалах, які є більш позитивними, ніж потенціали окиснення Ni(OH)₂ до NiOOH. Тому можна припустити, що протягом анодного напівциклу перетворення CH₃OH відбувається як з участю сполук нікелю (III), так і безпосередньо при перебігу електрохімічної реакції на поверхні оксидів, сформованих при анодній поляризації. Основними продуктами, які утворюються при електроокисненні метанолу у лужному середовищі, є адсорбований CO, CO₂ та іони HCOO⁻ [8]. Як видно з рис. 3 та таблиці 2, збільшення концентрації CH₃OH призводило до відповідного зростання струму його електроокиснення, що може вказувати на дифузійний контроль цього процесу. На Ni-Cu сплавах спостерігались в 1,4 – 2,3 рази вищі струми електроокиснення CH₃OH, ніж на чистих Ni покриттях (табл. 2). Це може бути обумовлено тим, що сформовані при анодній поляризації оксидно-гідроксидні сполуки купруму загальмовують фазове перетворення β-NiOOH у γ-NiOOH та сприяють стабілізації більш каталітично активної β-фази [4].

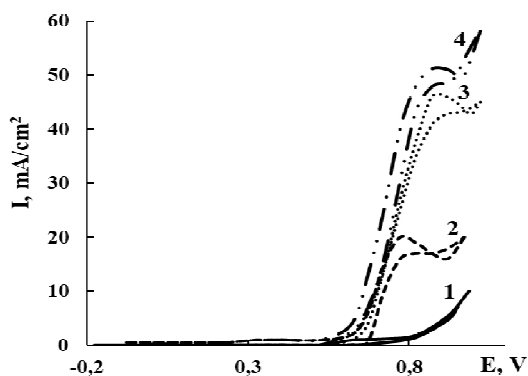


Рис. 3. Вольтамперограми Ni-Cu сплавів в 1M NaOH у відсутності (1) та при наявності 0,3M (2); 1M (3); 2M CH₃OH (4). Швидкість розгортки потенціалу 10 mV/s.

Fig. 3. Voltammograms of the Ni-Cu coatings in 1M NaOH in the absence (1) and presence of 0,3M (2); 1M (3); 2M CH₃OH (4). The potential sweep rate 10 mV/s.

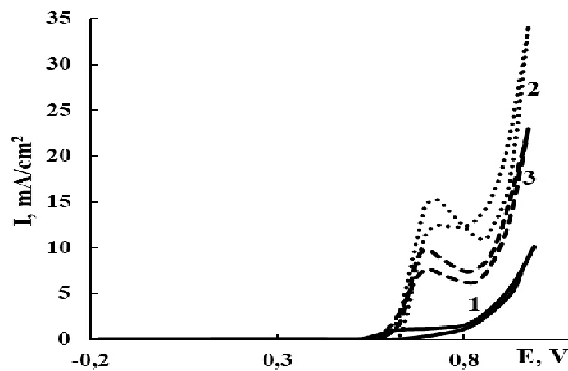


Рис. 4. Вольтамперограми Ni-Cu сплавів в 1M NaOH у відсутності (1) та при наявності 1M (2); 2M C₂H₅OH (3). Швидкість розгортки потенціалу 10 mV/s.

Fig. 4. Voltammograms of the Ni-Cu coatings in 1M NaOH in the absence (1) and presence of 1M (2); 2M C₂H₅OH (3). The potential sweep rate 10 mV/s.

При зворотній розгортці потенціалу спостерігався чітко виражений пік при тих же

значеннях E , при яких окиснювався метанол на прямому ході вольтамперограми. Ймовірно, що при катодній розгортці відбувається регенерація частини активних місць при видаленні адсорбованих продуктів анодної реакції, особливо CO , і вони стають доступні для адсорбції CH_3OH . Тоді CH_3OH (або продукти реакції) здатні знову окиснюватись, проте швидкість окиснення різко спадає при досягненні несприятливих потенціалів ($< 0,6 \text{ V}$).

Таблиця 2. Струми та потенціали піку окиснення метанолу на Ni та Ni-Cu покриттях
Table 2. The oxidation peak current and potential values for methanol at Ni and Ni-Cu coatings

Різновид покриття	$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, mol/l	I , mA	E , V
Ni	0,3	8,6	0,890
	1	18	0,892
	2	35,8	0,892
Ni-Cu	0,3	17	0,872
	1	40,9	0,872
	2	48,5	0,872

Характер поляризаційних кривих при окисненні $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 4) був подібним до того, що спостерігався при перетворенні CH_3OH (рис. 3), а менші значення анодних струмів обумовлені нижчою електрохімічною активністю етанолу в порівнянні з метанолом. Струми електроокиснення $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для Ni-Cu сплавів були вищими, ніж для чистого нікелю. Так, при концентрації етанолу 1 mol/L величина піку окиснення для нікелевих покриттів становила 9 mA/cm^2 , а для Ni-Cu покриттів досягала $12,4 \text{ mA/cm}^2$. Відсутність лінійної кореляції між струмами електроокиснення $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та його концентрацією напевно вказує на те, що окиснення етанолу перебігає в області адсорбційного контролю. Так, у [9] при дослідженні впливу температури на електроокиснення етанолу виявлено, що лімітуючою стадією цього процесу є адсорбція $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на електродній поверхні, а її зміна можлива тільки при зростанні температури вище $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ

Таким чином Ni-Cu сплави, осаджені з цитратного електроліту, характеризуються гарним декоративним виглядом, низькою поруватістю, рівномірністю, а також вищими корозійною стійкістю та каталітичною активністю до реакції окиснення спиртів у лужному середовищі в порівнянні з чистими нікелевими покриттями. Слід особливо зазначити, що якісні покриття Ni-Cu сплавом з цитратного електроліту можливо осадити при відносно невисокій температурі $35\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$, що дозволить помітно знизити енергетичні витрати на процес електроосадження. Ni-Cu сплави варті уваги як перспективні електродні матеріали для прямих спиртових паливних елементів та хімічних сенсорів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Яворський В.Т., Кунтий О.І., Хома М.С. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів – Львів: Вид. ДУ “Львівська політехніка”, 2000. – 216 с.
2. Вєдь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
3. Solmaz R., Döner A., Kardaş G. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochemistry Communications*. – 2008.– Vol. 10. – P. 1909–1911.
4. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode/ I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gopal, M.G. Mahjani // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – P. 4367–4376.
5. Habibi B., Delnavaz N. Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni-Cu and Ni-Co) nanoparticles in alkaline media // *RCS Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 31797–31806.
6. Японцева Ю.С., Кублановский В.С. Кинетика совместного электровосстановления меди (II) и олова (II) из цитратных электролитов/ Украинский химический журнал. – 2003. – №3. – С. 80–83.
7. Геренрот Ю.Ю., Ейчис А.П. Блискуче нікелювання. – К.: Техніка, 1970. – 100 с.
8. AalA. A., Hassan H.B. Electrode posited nanocomposite coatings for fuel cell application /*Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 477. – P. 652–656.
9. Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism / A.F.B. Barbosa, V.L. Oliveira, J van Drunen, G. Tremiliosi-Filho // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – V. 746. – P. 31–38.