

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/34>**Савіцький Д.О.**

КЗ «Харківський ліцей № 161 «Імпульс» Харківської міської ради»

Кириленко М.І.

КЗ «Харківський ліцей № 161 «Імпульс» Харківської міської ради»

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ПОРІВНЯННЯ СТІЙКОСТІ ДО ДЕГРАДАЦІЇ ОДНОШАРОВОГО І МУЛЬТИШАРОВОГО ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ ZN-NI-CU

В статті показано, що одним із основних напрямків досліджень у галузі «зеленої» енергетики є синтез електрокаталізаторів на основі нікелю з підвищеною каталітичною активністю і розвиненою поверхнею, стійких до деградації при тривалій експлуатації. Стаття присвячена дослідженню стійкості до деградації електродів із вуглецевої сталі з покриттями на основі сплавів Zn-Ni-Cu, що осажені з аміакатно-гліцинатного електроліту. Розглянуто зміну каталітичних, корозійних і експлуатаційних властивостей одношарового і мультишарового покриттів як каталітично активних в реакції виділення водню в умовах прискорених випробувань, що моделюють змінне навантаження при лужному електролізі води. Використано лінійна і циклічна вольтамперометрія, потенціостатичний і двоімпульсний потенціостатичний методи електрохімічних досліджень і осаження покриттів, рентгенофлуорисцентний метод визначення складу сплаву. Визначено, що мультишарове покриття, в порівнянні з одношаровим, більш збагачене нікелем і міддю, його густина струму корозії у розчині луку у 1,4 рази менший, а струм обміну реакції виділення водню на його поверхні більший в 11,4 рази. З'ясовано, що, при циклуванні електродів в діапазоні потенціалів виділення водню, на мультишаровому електроді зменшується перенапруга виділення водню, на відміну від одношарового електроду, поверхня якого модифікується в таких умовах зі збільшенням перенапруги виділення водню за рахунок блокування поверхні бульбашками водню. За час прискорених випробувань виявлено часткове знецинкування поверхні електродів, наслідком чого є зниження приблизно у 1,7 рази густини струму корозії обох електродів та збільшення струму обміну реакції виділення водню. Показано, що перенапруга виділення водню на електроді з мультишаровим покриттям при густині струму 10 mA/cm^2 , в порівнянні з одношаровим, менша на 19 мВ, при густині струму 100 mA/cm^2 – на 14 мВ.

Ключові слова: сплав Ni-Zn-Cu, корозійна стійкість, мультишарове покриття, виділення водню, густина струму обміну.

Постановка проблеми. Лужний варіант електролізу води дозволяє використовувати широкий асортимент електродних матеріалів, корозійно-стійких у даному середовищі. Для підвищення ефективності електролізу необхідне зниження перенапруги реакції виділення водню (РВВ), підвищення експлуатаційних властивостей електродів. Основна стратегія зниження перенапруги РВВ – підвищення каталітичної активності електродних матеріалів, збільшення активної площі поверхні, підвищення електропровідності та покращення транспорту газових бульбашок. Підвищення цих характеристик відмічають на нанопористих гідрофільних поверхнях [1]. Однак сама по собі активність каталізатора в реакції виділення водню не достатня для застосування в промис-

лових масштабах. Вкрай важливим параметром електроду з каталітично-активним покриттям є його довготривала стабільність [2]. Звичайними причинами деградації електродів є зменшення активної поверхні, що викликане нестабільністю розвиненої структури каталізатора та покриванням поверхні отрутами та бульбашками [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Одним з основних напрямків досліджень в галузі «зеленої» енергетики став синтез електрокаталізаторів на основі нікелю [4]. Як електродний матеріал розглядаються і сплави системи Ni-Zn-Cu: Cu-Ni [5], Cu-Zn [6], Ni-Zn [7], Zn-Ni-Cu [8] як у вихідному стані, так й для отримання матеріалів типу нікелю-Ренея. Для збільшення площі електродів все більш активно використовуються

електрохімічні методи отримання 3Д-структур, в тому числі і мультишарові покриття [9]. Як нано-, так й мікро/мезо-рівень їх структурування передбачає чутливість до деградації активної поверхні. Стійкість до деградації визначаються аналізуючи наслідки тривалого потенціостатичного електролізу [10, 11], гальваностатичної [5, 7, 12], а також ступінчатої [5] та мульти-циклічної [5, 6, 10, 11, 13-15] зміни навантаження. Тому актуальні дослідження, що спрямовані на отримання нових дешевих матеріалів з підвищеною каталітичною активністю і розвинутою поверхнею, до того ж стійких при тривалій експлуатації.

Постановка завдання. Метою досліджень було порівняння каталітичних, корозійних і експлуатаційних властивостей мультишарового покриття з властивостями одношарового покриття на основі сплавів Zn-Ni-Cu в умовах прискорених випробувань в якості електродного матеріалу в реакції виділення водню.

Виклад основного матеріалу. Методика. Покриття на основі сплавів Zn-Ni-Cu осаджували на зразки із вуглецевої сталі марки Ст.3 робочою площею 2,25 см² з електроліту складу, моль/дм³: Zn²⁺ – 0,075; Ni²⁺ – 0,175; Cu²⁺ – 0,010; гліцину – 0,46; NH₄⁺ – 1,66; рН 8,5. Сталеву поверхню перед осадженням зачищали карбід силіконовим папером абразивністю від 1000, 2000 та 3000 grit. Визначення швидкості корозії покриттів поляризаційним методом та тестування електродів на деградацію циклуванням в області потенціалів виділення водню проводили у розчині гідроксиду натрію концентрацією 1,0 моль/дм³, без компенсації омичних втрат. Осадження покриттів та їх тестування проводили з використанням потенціостату МТех SPG-500fast у триелектродній комірці. Лінійні та циклічні поляризаційні залеж-

ності отримали зі швидкістю розгортання потенціалу 1 мВ/с. Допоміжний електрод – пластина з платини, електрод порівняння – хлорид-срібний. Струм корозії ($i_{кор}$) визначали за формулою

$$i_{кор} = \frac{b_a b_k}{2,303 R_n (b_a + b_k)},$$

де b_k і b_a – коефіцієнти Тафеля катодної та анодної поляризаційних залежностей, відповідно, мВ; R_n – поляризаційний опір, Ом·см². Струм обміну реакції виділення водню (j_0) визначали за формулою, $j = 10^{-ab}$ де a і b – коефіцієнти Тафеля поляризаційної залежності виділення водню. Елементний склад покриттів визначали з використанням рентгенофлуорисцентного спектрометра СПРУТ (XRF).

Результати досліджень. Хронопотенціограми і хроноамперограми осадження покриттів сплавами Zn-Ni-Cu з аміакатно-гліцинатного електроліту наведено на рис. 1. Одношарове покриття «ОШ» осаджували в потенціостатичному режимі при потенціалі –1,2 В, мультишарове покриття «МШ» – двоімпульсним методом, шляхом чергування завдання значень потенціалу –1,1 В та –1,3 В (рис. 1а). Осадження кожного шару мультишарового покриття (кр. 1 рис. 1б) при потенціалі –1,1 В супроводжується збільшенням величини струму за рахунок збільшення площі поверхні кристалів. У процесі осадження кожного шару сплаву при –1,3 В струм зменшується, що може бути пояснене обмеженням доставки іонів металів до поверхні електрода при суттєво більшій густині струму. При цьому загалом, напротязі осадження покриття, струм осадження збільшується, що пов'язано зі збільшенням реальної площі поверхні електрода.

Режим осадження покриттів та їх склад, визначений рентгенофлуоресцентним методом, наведе-

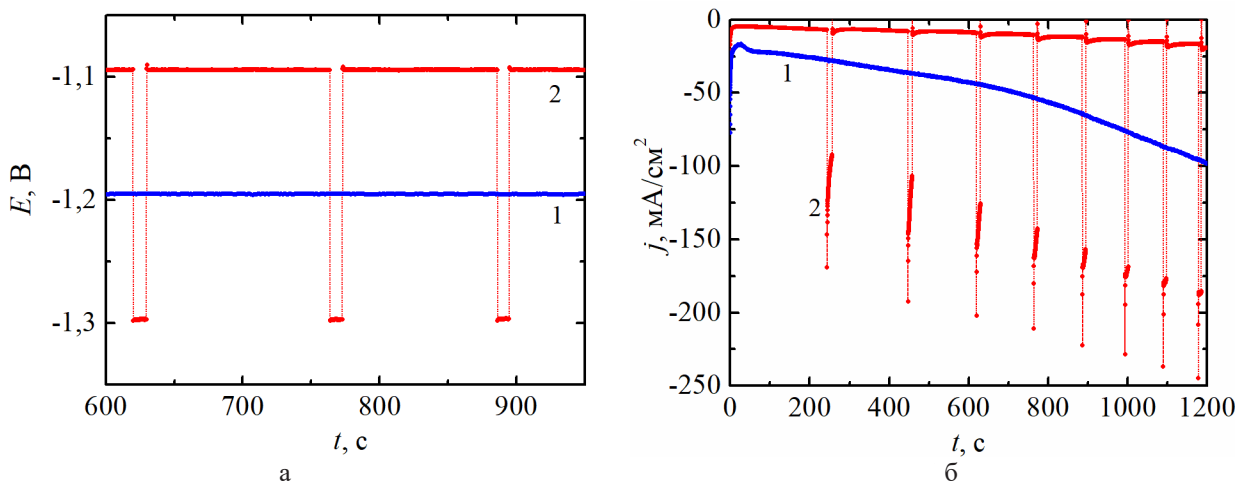


Рис. 1. Хронопотенціограми (а) і хроноамперограми (б) осадження одношарового «ОШ» (1) і мультишарового «МШ» (2) покриття в аміакатно-гліцинатному електроліті

дено у табл. 1. Мультишарове покриття більш збагачене за нікелем і міддю.

Саме через такий елементний склад покриттів стаціонарний потенціал мультишарового покриття у 1 моль/дм³ розчині NaOH, який використовують в електролізерах для отримання водню, є більш позитивним (рис. 2а).

Таблиця 1

Характеристика покриттів

Параметр	Покриття		
	«ОШ»	«МШ»	
Режим осадження покриттів	-1,2 В	[(-1,1 В; 0,6 Кл/см ²)/(-1,3В; 0,6 Кл/см ²)] _n	
Вміст металів в вихідному покритті, мас. %	Zn	64,5	54,3
	Ni	19,6	25,6
	Cu	15,9	20,1
Вміст металів в покритті після циклування, мас. %	Zn	33,0	27,4
	Ni	40,0	41,6
	Cu	27,0	31,0

Корозійні діаграми обох електродів наведено на рис. 2б, розраховані за ними параметри корозії – у табл. 2. При однаковому поляризаційному опорі, 65 Ом·см², струм корозії мультишарового покриття у розчині лугу у 1,4 рази менший, тобто швидкість корозійного руйнування мультишарового покриття у 1,4 нижча, ніж одношарового.

Для визначення стійкості електродів в умовах електролізу з перемінним навантаженням, проводили їх циклування в діапазоні потенціалів виділення водню, що відповідає широкому діапазону густин струму, від 0 мА/см² до 150 мА/см². ЦВА в 1 моль/дм³ розчині гідроксиду натрію наведено на рис. 3. Слід зазначити, що згодом (зі збільшенням кількості циклів) ЦВА на одношаровому електроді зміщуються у бік більш негативних значень (рис. 3а), а на мультишаровому електроді – у бік більш позитивних (рис. 3б). Така різниця може бути пов'язана з різним характером зміни фазового складу покриття і площі поверхні, а також і з різною морфологією поверхні [16]. Як свідчать дані табл. 1, при відносно однаковому зменшенні після циклування в складі цинку, приблизно вдвічі, в мультишаровому покритті майже не змінилося співвідношення вмісту міді і нікелю (лише на 5 %), тоді як в одношаровому це співвідношення змінилося на 16,8 %, що свідчить про розчинення з нього не тільки цинку, але і мідь-вмісної фази.

На рис. 4а наведено катодні поляризаційні залежності виділення водню на одношаровому (кр. 1, 1') і мультишаровому (2, 2') електродах до (1, 2) і після (1', 2') циклування у розчині лугу. Слід зазначити, що на відміну від поведінки електродів при тривалому циклуванні, за результатами

Таблиця 2

Параметри корозії сталевих електродів з покриттями

Параметр корозії	До циклування		Після циклування	
	«ОШ»	«МШ»	«ОШ»	«МШ»
Потенціал корозії $E_{кор}$, мВ	-1087	-1019	-974	-945
Поляризаційний опір R_p , Ом·см ²	65	65	59	160
Коефіцієнт Тафеля b_a , мВ	42	28	19	47
Коефіцієнт Тафеля b_k , мВ	51	39	33	50
Густина струму корозії $i_{кор}$, мкА/см ²	154	110	87	66

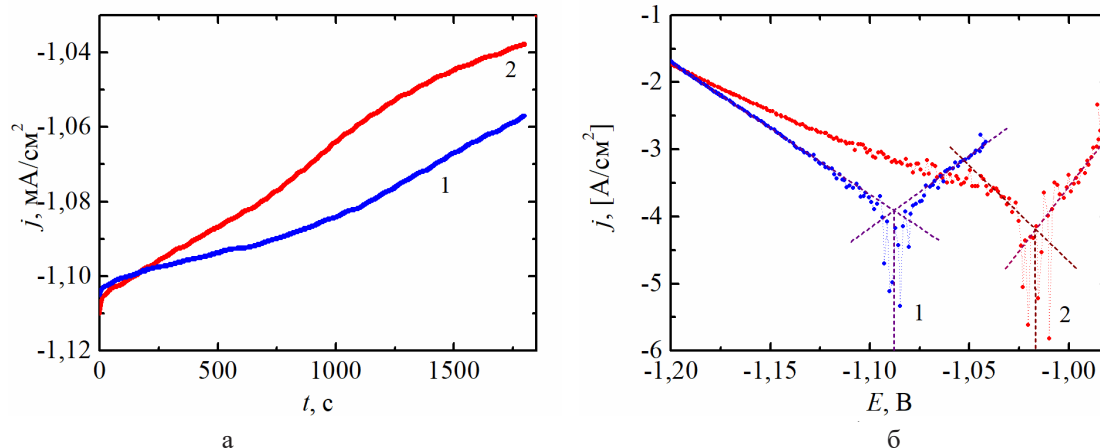


Рис. 2. Стаціонарні потенціали (а) і корозійні діаграми (б) одношарового (1) і мультишарового (2) покриттів

поляризаційних залежностей активність обох електродів збільшилася внаслідок розчинення цинку з відповідним збільшенням площі поверхні і зменшенням цинку в складі покриття.

Це дозволяє припустити, що поверхня мультишарового покриття більшою мірою сприяє відриву бульбашок водню: в умовах тривалого циклування, на відміну від умов отримання однієї поляризаційної залежності, на поверхні одношарового покриття здійснювалося накопичення водню і екранування поверхні з відповідним зміщенням ЦВА в бік негативних значень потенціалу, тоді як на поверхні мультишарового покриття такого накопичення не спостерігалось і більшою мірою виявляється ефект знецинкування.

Результати аналізу цих залежностей у напівлогарифмічних координатах Тафеля (рис. 4б) наведено в табл. 3. Струм обміну реакції виділення водню на мультишаровому електроді в 11,4 рази перевищує струм обміну на одношаровому електроді, а перенапряга виділення водню при 10 мА/см² менша на 7 мВ і при 100 мА/см² – на 14 мВ.

Після циклування електродів у лужному середовищі коефіцієнти Тафеля у одношарового електрода збільшуються, у мультишарового – зменшуються, що також відображає різницю в характері зміни площі і складу покриттів за час електролізу. Значення струму обміну обох електродів зближуються. Але різниця в значеннях перенапрузі виділення водню значно збільшується. Це пов'язано зі зближенням складу поверхні електродів та з більшим розвиненням поверхні мультишарового електрода, яка більшою мірою сприяє відриву бульбашок водню.

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакції виділення водню

Кінетичний параметр	До циклування		Після циклування	
	«ОШ»	«МШ»	«ОШ»	«МШ»
<i>a</i> , мВ	-279	-337	-303	-275
<i>b</i> , мВ	56	86	74	70
<i>i</i> ₀ , мкА/см ²	10	114	81	117
$\Delta E(10 \text{ мА/см}^2)$, мВ	-172	-165	-153	-134
$\Delta E(100 \text{ мА/см}^2)$, мВ	-311	-297	-255	-241

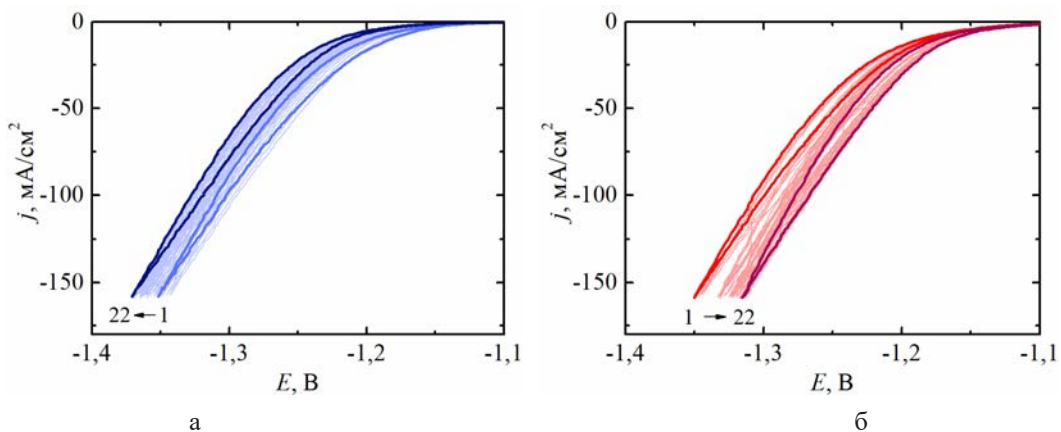


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми у 1 моль/дм³ розчині КОН на сталевих електродах з одношаровим (а) і мультишаровим (б) покриттями. Швидкість розгортки потенціалу 1 мВ

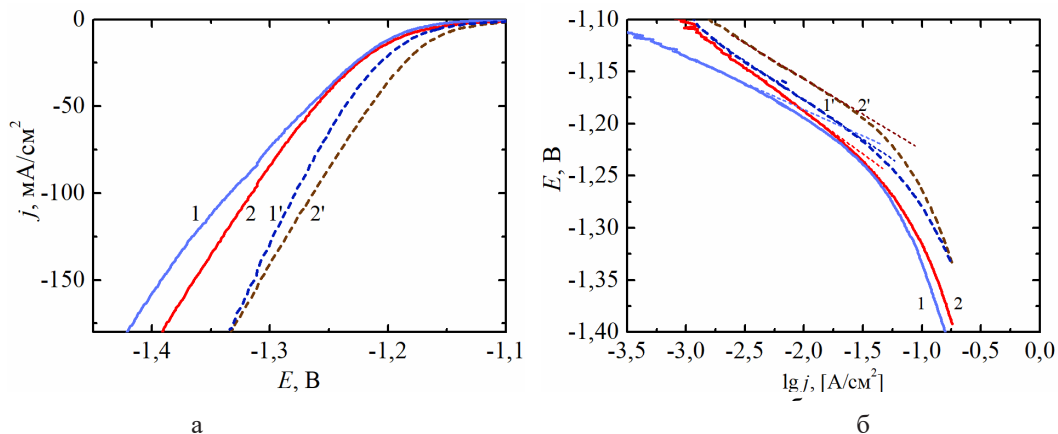


Рис. 4. Катодні поляризаційні залежності виділення водню (а), відповідні (б) тафелівські залежності на одношаровому (1, 1') і мультишаровому (2, 2') електродах до (1, 2) і після (1', 2') циклування

Слід зазначити, що, на відміну від деградації електродів з покриттями подвійними сплавами системи Zn-Ni-Cu в умовах мульти-циклування [5, 6, 10, 14], покращення властивостей після тривалого електролізу спостерігалось також у випадку покриття потрійним сплавом [11],

Висновки. Мультишарове покриття на основі сплавів Zn-Ni-Cu, осаджене двоімпульсним потенціостатичним методом, в порівнянні з одношаровим, більш збагачене нікелем і міддю, його струм корозії у розчині лугу у 1,4 рази менший, а струм обміну реакції виділення водню на його поверхні більший в 11,4 рази, з меншою на 7 мВ перенапругою виділення водню при густині струму 10 мА/см² і на 14 мВ – при 100 мА/см².

Дослідження стійкості покриттів на основі сплавів Zn-Ni-Cu до деградації в умовах періодичної зміни навантаження при виділенні водню у лужному середовищі виявило, що при циклуванні електроду в діапазоні потенціалів виділення водню на мультишаровому електроді зменшується перенапруга виділення водню, на відміну від одношарового електроду, поверхня якого модифікується в таких умовах зі збільшенням утруднень виділення водню за рахунок блокування поверхні бульбашками водню.

Визначено, що протягом прискорених випробувань на швидкість деградації відбувається часткове знецинкування поверхні електродів, а у випадку одношарового покриття розчиняється ще й мідь вмісна фаза; значення струму корозії обох електродів знижуються приблизно у 1,7 рази, а струм обміну обох електродів збільшується; різниця в значеннях перенапруги виділення водню збільшується (перенапруга виділення водню при 10 мА/см² стає меншою на 19 мВ і при 100 мА/см² – на 14 мВ). Перевага мультишарового покриття пов'язана як з більш суттєвим збільшенням площі поверхні за рахунок вилугування цинку, так і з посиленням його каталітичної активності за рахунок іншої зміни фазового складу поверхневого шару покриття.

Таким чином, виявлено, що за час прискорених випробувань покриття на основі сплавів Zn-Ni-Cu зазнали зміни, які пов'язані зі зміною складу і морфології покриття, але ці зміни, на відміну від подвійних сплавів, покращили їх властивості в якості електродного матеріалу для виділення водню, причому більшою мірою – у випадку мультишарового покриття. Однак за час випробувань ще не було досягнуто стабільних параметрів, тому доцільно провести більш тривалі, ніж загальноприйняті у літературних джерелах, дослідження.

Список літератури:

1. Yuan Rao, Yang Wang, Hui Ning, Peng Li, Mingbo Wu. Hydrotalcite-like Ni(OH)₂ nanosheets in situ grown on nickel foam for overall water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8. No. 49. P. 33601-33607.
2. Shasha Tao, Florent Yang, Jona Schuch, Wolfram Jaegermann, Bernhard Kaiser. +Electrodeposition of nickel nanoparticles for the alkaline hydrogen evolution reaction: correlating electrocatalytic behavior and chemical composition. *ChemSusChem*. 2018. Vol. 11, No. 5. P. 948-958.
3. Malik B., Anantharaj S., Karthick K., Pattanayak D.K., Kundu S. Magnetic CoPt nanoparticle-decorated ultrathin Co(OH)₂ nanosheets: an efficient bi-functional water splitting catalyst. *Catalysis Science & Technology*. 2017. Vol. 7, No. 12. P. 2486-2497.
4. Cao Q., Shen Y., Bai J., Liu Q., Zhao Z., Lei T., Dhmees A.S., Zhang H. Mild formation of Ni (OH) 2 dense nanosheets array for ultra-efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 77. P. 15-22.
5. Mojabi S., Sanjabi S. Decorated fractal Ni-Cu foam with Pd nanoparticles as a high-performance electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction. *Thin Solid Films*. 2022. Vol. 758. P. 139415.
6. Döşlü S.T., Döner A., Yıldız R. Electrocatalysis property of CuZn electrode with Pt and Ru decoration. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46(43). P. 22409-22421.
7. Ganci F., Buccheri B., Patella B., Cannata E., Aiello G., Mandin P., Inguanta R. Electrodeposited nickel-zinc alloy nanostructured electrodes for alkaline electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47(21). P. 11302-11315.
8. Ashassi-Sorkhabi H., Abolghasemi-Fakhri S., Moghadam B.R., Javan H. One step electrochemical route to the fabrication of highly ordered array of cylindrical nano porous structure and its electrocatalytic performance toward efficient hydrogen evolution. *Journal of colloid and interface science*. 2018. Vol. 515, P. 189-197.
9. Maizelis A. Electrochemical Formation of multilayer coatings: copper-nickel alloys and oxo-hydroxides: monograph. Lambert Academic Publishing, 2021. 173 p.
10. Zhao, Y., Wei, S., Xia, L., Pan, K., Zhang, B., Huang, Dong Z., Wu H.H., Lin J., Pang H. Sintered Ni metal as a matrix of robust self-supporting electrode for ultra-stable hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 430. P. 133040.

11. Gao M.Y., Yang C., Zhang Q.B., Yu Y.W., Hua Y.X., Li Y., Dong P. Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 215. P. 609-616.
12. Solmaz R., Döner A., Kardaş G. Preparation, characterization and application of alkaline leached CuNiZn ternary coatings for long-term electrolysis in alkaline solution. *International journal of hydrogen energy*. 2010. Vol. 35(19), P. 10045-10049.
13. Elsharkawy S., Kutyla D., Marzec M.M., Zabinski P. Electrodeposition of hydrophobic Ni thin films from different baths under the influence of the magnetic field as electrocatalysts for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. Vol. 61. P. 873-882.
14. Liu W., Tan W., Yang Y., He H. One-step galvanostatic electrodeposition of Ni-Se-Dy film on Ni foam for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 925. P. 166706.
15. Lotfi N., Farahani T.S., Yaghoobinezhad Y., Darband G.B. Simulation and characterization of hydrogen evolution reaction on porous NiCu electrode using surface response methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44(26). P. 13296-13309.
16. Maizelis A.A., Bairachniy B.I. Copper nucleation on nickel from pyrophosphate-based polyligand electrolyte. *Springer Proceedings in Physics*. 2018. Chapter 28. P. 443-457.

Savitskyi D.O., Kyrylenko M.I., Maizelis A.O. COMPARISON OF THE RESISTANCE TO DEGRADATION OF SINGLE-LAYER AND MULTI-LAYER COATINGS BASED ON Zn-Ni-Cu ALLOYS

The article shows that one of the main areas of research in the field of "green" energy is the synthesis of nickel-based electrocatalysts with increased catalytic activity and a developed surface, resistant to degradation during long-term operation. The article is devoted to the study of the resistance to degradation of carbon steel electrodes with coatings based on Zn-Ni-Cu alloys deposited from an ammonia-glycinate electrolyte. The change in catalytic, corrosion and operational properties of single-layer and multilayer coatings as catalytically active in the hydrogen evolution reaction under accelerated test conditions simulating variable load during alkaline electrolysis of water is considered. Linear and cyclic voltammetry, potentiostatic and two-pulse potentiostatic methods of electrochemical studies and deposition of coatings, and X-ray fluorescence method for determining the alloy composition are used. It was determined that the multilayer coating, in comparison with the single-layer one, is more enriched with nickel and copper; its corrosion current in an alkali solution is 1.4 times lower; and the exchange current of the hydrogen evolution reaction on its surface is 11.4 times higher. It was found that, when cycling the electrodes in the range of hydrogen evolution potentials, the hydrogen evolution overvoltage decreases on the multilayer electrode, in contrast to the single-layer electrode, the surface of which is modified under such conditions with an increase in the overvoltage of hydrogen evolution due to the blocking of the surface by hydrogen bubbles. During accelerated tests, partial dezincification of the electrode surface was detected, which resulted in a decrease of approximately 1.7 times in the corrosion current of both electrodes and an increase in the exchange current of the hydrogen evolution reaction. It is shown that the overvoltage of hydrogen evolution on an electrode with a multilayer coating at a current density of 10 mA/cm², in comparison with a single-layer one, is lower by 19 mV, and at a current density of 100 mA/cm² it is lower by 14 mV. It is assumed that the advantage of a multilayer coating is associated with a more significant increase in the surface area and with an increase in its catalytic activity due to a different nature of the change in the phase composition of the surface layer of the coating during the tests, as well as with the promotion of conditions for the separation of hydrogen bubbles from the surface.

Key words: Ni-Zn-Cu alloy, corrosion resistance, multilayer coating, hydrogen evolution reaction, exchange current density.