

УДК 544.65

*В.С. Проценко ^а, Д.О. Махота ^а, Т.Є. Бутиріна ^а, С.А. Корній ^б, Ф.Й. Данилов ^а***ВПЛИВ АНОДНОГО ОБРОБЛЕННЯ СПЛАВУ МІДЬ-НІКЕЛЬ В ЕВТЕКТИЧНІЙ СУМІШІ ХОЛІН ХЛОРИДУ І КАРБАМІДУ НА МОРФОЛОГІЮ ПОВЕРХНІ І ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНУ ПОВЕДІНКУ У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ**^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б Фізико-механічний інститут ім. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна

Вперше досліджено основні закономірності процесу анодного потенціостатичного оброблення поверхні сплаву мідь(≈55%)-нікель в евтектичній суміші карбаміду і холін хлориду (geline), яка є типовим представником нового покоління іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників. Методом циклічної вольтамперометрії охарактеризована анодна поведінка сплаву у використаному розчиннику та виявлена природа електрохімічних реакцій розчинення окремих компонентів сплаву, що відповідають декільком анодним хвилям струму, зареєстрованим на вольтамперограмах. Встановлено, що процес анодного розчинення сплаву відбувається за умов сольової пасивації поверхні унаслідок формування шару малорозчинних продуктів електродної реакції. Показано, що за умов тривалої (150 хв) потенціостатичної поляризації сплаву в geline за різних значень електродного потенціалу (в інтервалі від 0,1 до 1,7 В відносно Ag електрода порівняння) хімічний склад поверхні не змінюється (тобто не відбувається селективне витравлювання окремих компонентів сплаву), але спостерігається еволюція патернів морфології поверхні, конкретний вид яких залежить від величини прикладеного потенціалу. Анодне оброблення сплаву Cu-Ni в розчиннику geline за будь-якого з досліджених анодних потенціалів приводить до зростання коефіцієнта шорсткості поверхні і електрохімічне полірування не відбувається. Аналіз кінетичних даних, що стосується реакції виділення водню на поверхні оброблених в geline сплавів мідь-нікель у водному розчині 1 М NaOH, показав помітне зростання густини струму обміну, тобто підсилення електрокаталітичної активності у порівнянні з необробленою поверхнею. Цей ефект, напевне, пов'язаний із збільшенням істинної площі поверхні сплаву, доступної для електрохімічної реакції, і зростанням поверхневої концентрації електрокаталітичних центрів у результаті анодного розтравлювання сплаву. Отримані результати можуть бути використані при розробленні високоефективних і відносно дешевих електрокаталізаторів для водневої енергетики.

Ключові слова: сплав мідь-нікель, низькотемпературний евтектичний розчинник, холін хлорид, карбамід, анодне оброблення, електрокаталітична активність, реакція виділення водню, поверхнева морфологія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-136-144**Вступ**

Одними з перспективних матеріалів для створення високоефективних електрокаталізаторів для синтезу «зеленого» водню є сплави мідь-нікель

[1,2], підвищена активність яких пояснюється синергетичною взаємодією компонентів сплаву. Відомо [3], що електрокаталітичні властивості сплавів Cu-Ni можуть бути додатково покращені

© В.С. Проценко, Д.О. Махота, Т.Є. Бутиріна, С.А. Корній, Ф.Й. Данилов, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

V.S. Protsenko, D.O. Makhota, T.E. Butyrina, S.A. Korniy, F.I. Danilov

шляхом анодного оброблення у водних розчинах, що сприяє селективному витравлюванню і утворенню високоактивної дисперсної мікроструктури. Однак при анодному обробленні сплаву у водних розчинах є ризик зниження активності поверхні за рахунок пасивації і утворення оксидних шарів. У цьому світлі є доцільним проведення анодного оброблення поверхні у іонних рідинах нового покоління – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvent, DES), можливості використання яких у різноманітних електрохімічних технологіях жваво обговорюється у літературі протягом останніх років [4,5]. Серед низки переваг DES у порівнянні з водними електролітами у контексті анодного оброблення поверхні сплавів для покращення їх електрокаталітичної активності слід вказати на високу концентрацію хлорид-іонів і загальмованість процесів анодної пасивації у цих середовищах.

Раніше нами встановлено, що анодне потенціостатичне оброблення сплаву мідь-нікель в евтектичній суміші холін хлориду і етиленгліколю, що є типовим представником DES і має тривіальну назву ethaline, приводить до згладжування поверхневої морфології (електрополірування) та підвищення електрокаталітичної активності у реакції виділення водню [6,7].

Втім, спектр відомих представників DES надзвичайно широкий і наразі незрозуміло повною мірою, чи можна висновки, отримані при використанні певного конкретного DES переносити на інші представники DES. Більш того, встановлено, що анодне оброблення поверхні «чистого» нікелю в ethaline і reline (ще один відомий представник DES, який є евтектичною сумішшю холін хлориду і карбаміду) має значні відмінності і специфіку, пов'язані з відмінностями у фізико-хімічних властивостях даних іонних рідин та особливостями комплексоутворення у цих середовищах [8]. З метою виявлення впливу природи DES на анодне оброблення сплаву мідь-нікель дана робота була присвячена встановленню основних закономірностей впливу анодного потенціостатичного оброблення сплаву Cu-Ni в розчиннику reline на поверхневу морфологію і електрокаталітичну активність у реакції виділення водню.

Методика експерименту

Евтектичний розчинник reline готували з наважок холін хлориду і карбаміду (при молярному вмісті 33,33% і 66,67%, відповідно) шляхом тривалого перемішування суміші за допомогою магнітної мішалки при температурі $\approx 70^\circ\text{C}$ [6–8]. Вміст залишкової води контролювався за методом Фішера і був не вище 1,0–1,5%.

Для дослідження використовували металургійний сплав мідь-нікель у формі фольги товщиною 1 мм, який відповідно до сертифікату постачальника містив 54.85 ± 0.08 мас.% Cu і 44.40 ± 0.60 мас.% Ni, інші компоненти – Al, Si, Mn, Fe у кількості не більше 0.2 мас.%. З цієї фольги виготовляли прямокутні зразки з робочою площею поверхні 1 см². Перед проведенням експериментів поверхню цих зразків знежирювали водною суспензією оксиду магнію, протравлювали у розчині хлороводневої кислоти (1:1 об.) протягом 10 с і потім ретельно промивали дистильованою водою та висушували у потоці повітря.

Електрохімічне оброблення поверхні зразків сплаву мідь-нікель проводили, використовуючи потенціостат Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000 (Gamry, США) у триелектродній скляній комірці з графітовим допоміжним електродом та срібним електродом порівняння, зануреним у досліджений DES. Електрохімічна комірка була термостатована при $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$.

Морфологію та хімічний склад поверхні зразків оцінювали за допомогою сканувального електронного мікроскопу EVO 40XVP у комплекті з аналізатором Oxford INCA Energy 350. Коефіцієнти шорсткості вимірювали приладом Surface Roughness Tester SRT 6210 (PRC). Електрокаталітичну поведінку поверхні зразків у реакції виділення водню оцінювали методом реєстрації поляризаційних залежностей у водному розчині 1 М NaOH при температурі $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ і швидкості сканування потенціалу 0,05 В/с. Більш детально методика експериментів описана у попередніх публікаціях [6–8].

Результати і обговорення

На рис. 1 проілюстровано вигляд циклічних вольтамперограм, що реєструються на зразках сплаву Cu-Ni у розчиннику reline на семи послідовних циклах сканування потенціалу. Зазначимо, що сканування на кожному циклі починали від потенціалу $-0,4$ В (відносно срібного електрода порівняння), розгортаючи потенціал в анодний бік. Напрямок розгортки потенціалу змінювали на катодний при досягненні потенціалу 2,0 В. Як видно, на вольтамперограмах формуються кілька хвиль струму, а вигляд j, E -кривої суттєво змінюється в залежності від порядкового номеру циклу сканування. На прямому (анодному) скані потенціалу першого циклу сканування реєструється практично нульовий струм, а після різкого підйому струму при досягненні потенціалу приблизно 1,6 В і зміні напрямку розгортки потенціалу фіксуються відносно невеликі анодні струми (у порівнянні з наступними циклами),

причому окремі хвилі струму проявляються слабо. Як видно, така форма вольтамперограми на першому скані потенціалу помітно відрізняється від форми кривих на всіх наступних сканах (рис. 1), де на залежностях добре проявляється низка відокремлених одна від одної хвиль анодного струму.

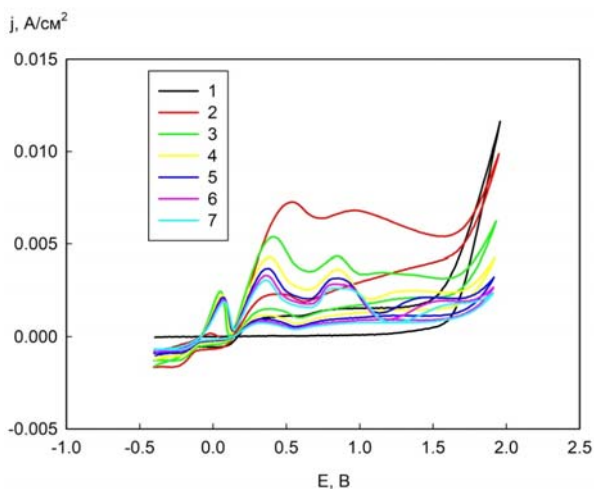


Рис. 1. Циклічні вольтамери грами сплаву мідь-нікель у розчиннику geline на послідовних циклах сканування (номери циклів вказані у легенді на рисунку). Швидкість розгортання потенціалу 10 мВ/с

Ми припускаємо, що такий особливий вигляд кривої на першому циклі сканування пов'язаний із тим, що поверхня сплаву початково вкрита оксидними шарами, що утворюються внаслідок контакту з атмосферою. Ці оксидні шари є певним захисним бар'єром, що запобігає анодному розчиненню сплаву в geline і лише після їх часткового або повного руйнування після досягнення потенціалу більше приблизно 1,6 В сплав починає інтенсивно розчинятися. Руйнування захисної оксидної плівки на першому циклі приводить до того, що на другому циклі розгортки потенціалу анодні струми розчинення суттєво зростають і на відповідній вольтамперній кривій формуються три добре розділені піки струму: при ≈ 0 В, $\approx 0,4-0,5$ В і $\approx 0,8-1,0$ В. Раніше було показано [9,10], що анодне розчинення індивідуальної міді в geline відбувається стадійно з утворенням на вольтамперограмах двох піків струму при ≈ 0 В і $\approx 0,4-0,5$ В за наступною реакційною схемою:



Встановлено також [8,11], що розчинення індивідуального нікелю в geline супроводжується формуванням двох піків анодного струму при $\approx 0,5$ В і $0,8-0,9$ В, що відповідають наступним електрохімічним процесам:



Таким чином, порівняння отриманих даних (рис. 1) з літературними даними про результати дослідження анодної поведінки індивідуальних міді і нікелю дозволяє припустити, що перший пік анодного струму розчинення сплаву при ≈ 0 В відповідає реакції (1), другий пік при $\approx 0,4-0,5$ В – одночасному протіканню реакцій (2) і (3), а третій пік при $\approx 0,8-1,0$ В – реакції (4). Така анодна поведінка сплаву мідь-нікель в geline суттєво відрізняється від його поведінки в ethaline, де на циклічних вольтамперограмах спостерігаються лише два піки анодного струму [8,11]. Причини такої відмінності можуть бути пов'язані з відмінностями у хімічному складі і структурі комплексних сполук, присутніх у цих системах [8].

Важливо, що на послідовних сканах розгортання потенціалу (третьої і наступні) струми, що відповідають всіх трьом спостереженим хвилям, поступово знижуються. Таке явище може бути обумовлене накопиченням у приелектродному шарі продуктів розчинення міді і нікелю (відповідних хлоридних комплексів) та досягненням їх граничної розчинності. У результаті відбувається так звана сольова пасивація: шар малорозчинних сполук нікелю і міді біля поверхні електрода, а також, не виключено, що і у адсорбованому стані, частково блокують електродну поверхню, що приводить до помітного зниження струмів анодного розчинення. Аналогічні явища спостерігалися раніше для процесів анодного розчинення нікелю і сплаву мідь-нікель в розчиннику ethaline [6–8]. Якщо порівнювати анодну поведінку сплаву Cu-Ni в reline і ethaline, то принципові відмінності полягають, по-перше, у вже зазначеній вище різній кількості анодних хвиль струму на вольтамперограмах, а, по-друге, у суттєво нижчих (приблизно на порядок величини) значеннях густин анодного струму розчинення за всіх інших однакових умов. Помітно менші струми розчинення в reline порівняно з ethaline були раніше зафіксовані і при дослідженні анодної поведінки індивідуального нікелю, що пов'язувалося, насамперед, із значно вищою в'язкістю розчинника reline [6].

Тенденція до поступового зниження величин густин струмів на вольтамперограмах зберігається на всіх послідовних циклах розгортання потенціалу, причому таке зниження поступово слабшає. Можна вважати, що приблизно на сьомому скані процес стає в першому наближенні квазістаціонарним. Зазначимо, що родина циклічних вольтамперних кривих на рисунку 1 отримана за певної сталої швидкості сканування (10 мВ/с). Втім, аналогічна картина спостерігається для всіх інших використаних швидкостей розгортки потенціалу.

Рисунок 2 демонструє вплив швидкості розгортки потенціалу на вигляд циклічних вольтамперограм, зареєстрованих на сьомому циклі сканування, коли їх можна вважати квазістаціонарними. Як видно з отриманих даних, значення густини струму анодного розчинення першого піку (при ≈ 0 В) дещо знижується при підвищенні швидкості сканування потенціалу, а другого і третього піків (при $\approx 0,4-0,5$ В і $\approx 0,8-1,0$ В, відповідно) – зростає. Втім, залежність струму піку від кореня квадратного зі швидкості розгортки не є прямими лініями, як це зазвичай притаманно для електродних процесів із дифузійним контролем швидкості (для прикладу на вставці рисунку 2 зображена відповідна залежність для другого піку). Таким чином, швидкість анодного розчинення сплаву мідь-нікель на всіх ділянках електродного потенціалу не контролюється безпосередньо уповільненою дифузією певного компонента електроліту. Таке явище є очікуваним при «сольовій» пасивації поверхні електрода, воно описане раніше для електрохімічного розчинення сплаву Cu-Ni в розчиннику ethaline [6,7].

Для подальшого вивчення впливу анодного оброблення сплаву мідь-нікель в розчиннику reline на морфологію поверхні і деякі її властивості були обрані наступні значення потенціалу на характерних ділянках вольтамперограм (рис. 1 і 2): 0,1 В, 0,3 В, 0,5 В, 1 В, 1,35 В і 1,7 В. Анодне оброблення поверхні здійснювали у потенціостатичних умовах за вказаних значень електродного потенціалу протягом 150 хв. Зазначимо, що за виключенням перших хв перехідного періоду анодний струм розчинення в умовах потенціостатичного електролізу залишається практично постійним, тобто процес відбувається у квазістаціонарному режимі.

Морфологічні особливості поверхні сплаву Cu-Ni охарактеризовано за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (рис. 3). Як видно, морфологія поверхні суттєво залежить від використаного потенціалу анодного оброблення. До

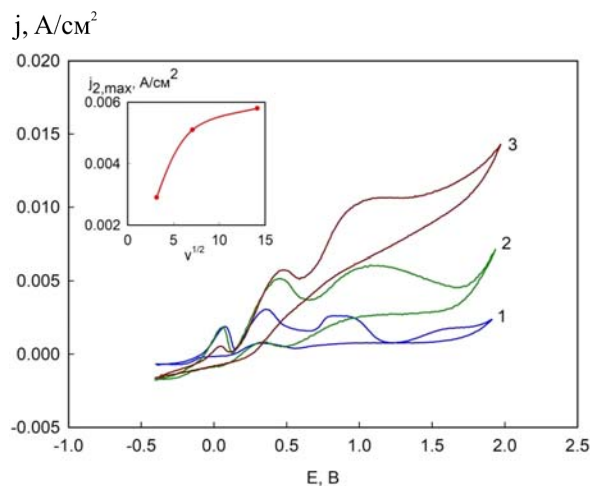


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми сплаву мідь-нікель у розчиннику reline, зареєстровані на сьомому циклі сканування при різних швидкостях розгортання потенціалу (мВ/с): 1 – 10; 2 – 50; 3 – 200. Вставка показує залежність густини струму другого анодного піку (при $\approx 0,4-0,5$ В) від квадратного кореня швидкості сканування потенціалу

анодного оброблення поверхня включає спорадичні асиметричні дефекти у вигляді невеликих западин, виступів і тріщин (рис. 3,а). Після оброблення при 0,1 В западини і виступи на поверхні значною мірою зникають, але помітні рельєфні смуги (рис. 3,б). Поверхня, анодно оброблена в reline при 0,3 В (рис. 3,в), складається з асиметричних заглиблень, що очевидно виникають у результаті витравлювання окремих кристалітів; після оброблення при потенціалі 0,5 В кількість таких западин зменшується і вони мають вигляд окремих невеликих сферичних краєтерів (рис. 3,г). Поверхня сплаву мідь-нікель, яка анодно протравлена при потенціалі 0,75 В, містить велику кількість пор різного діаметру (рис. 3,д). Морфологія поверхні, обробленої при найвищих з використаних анодних потенціалів (1; 1,35 і 1,7 В) також є вельми дефектною і включає рельєфні смуги, окремі пори та тріщини (рис. 3,е–ж). Отже, незважаючи на різноманітність морфологічних патернів поверхні, загальною рисою є те, що анодне оброблення поверхні сплаву Cu-Ni в розчиннику reline не дозволяє отримати згладжену і однорідну поверхню. Це суттєво відрізняється від картини, яка спостерігалася при електрохімічній обробці сплаву такого ж складу в іншому DES, ethaline, де за певних анодних потенціалів вдається отримувати вирівнювану електрополіровану поверхню [6,7,12].

Висновок про неможливість реалізації електрохімічного полірування сплаву мідь-нікель в

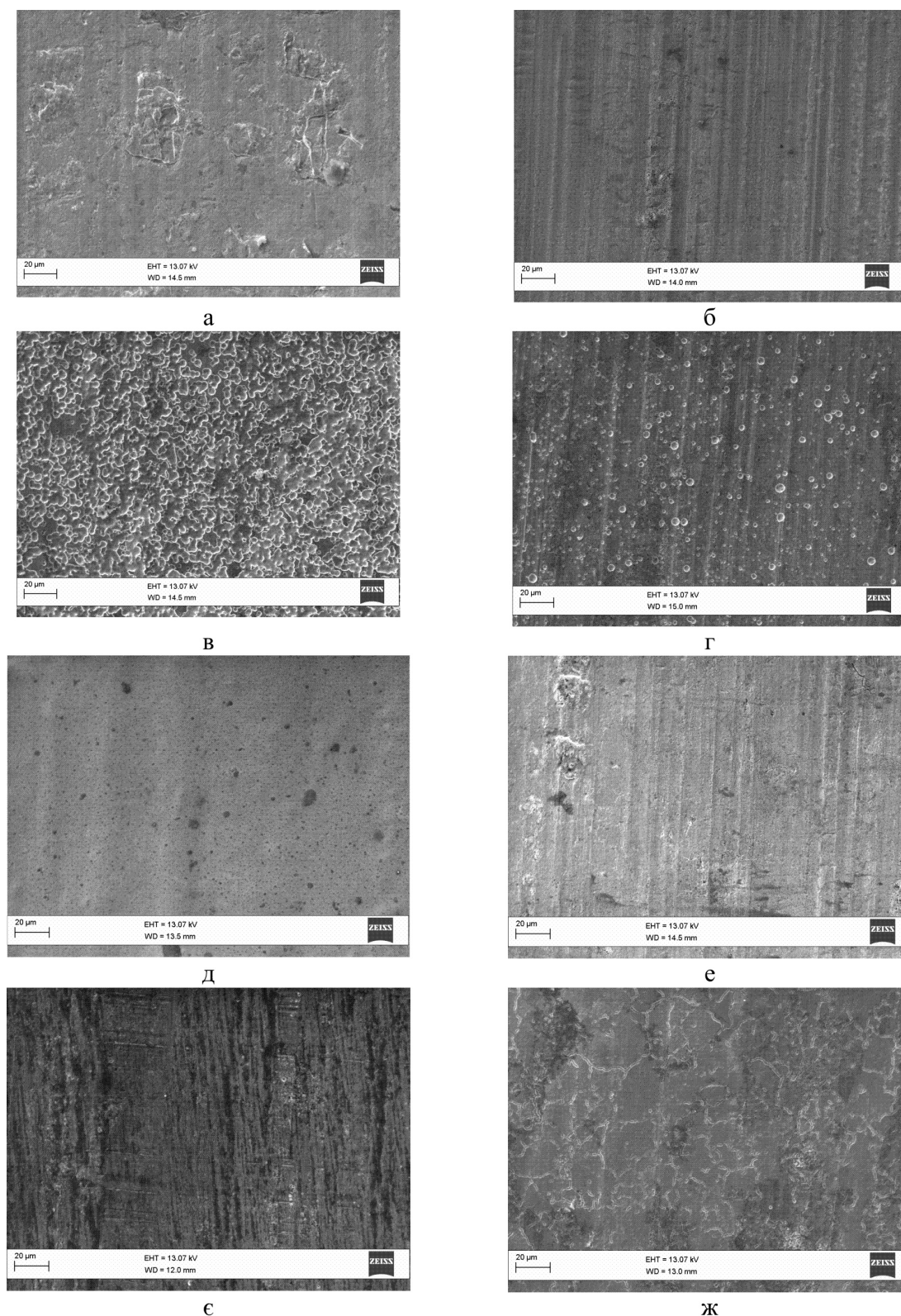


Рис. 3. СЕМ-мікрофотографії поверхні сплаву мідь-нікель, обробленого шляхом анодного потенціостатичного електролізу у розчиннику geline при різних значеннях електродного потенціалу:
а – без оброблення; б – 0,1 В; в – 0,3 В; г – 0,5 В; д – 0,75 В; е – 1,0 В; є – 1,35 В; ж – 1,7 В.
Тривалість оброблення 150 хв

евтектичному розчиннику *reline* підтверджується даними безпосереднього вимірювання коефіцієнта шорсткості поверхні, який зростає у порівнянні з необробленим сплавом за будь-якого значення електродного потенціалу анодного потенціостатичного оброблення (табл. 1).

Таблиця 1
Вплив потенціалу анодного оброблення поверхні сплаву мідь-нікель в *reline* на коефіцієнт шорсткості (R_a)

Потенціал оброблення, В (відносно срібного електрода порівняння)	R_a , мкм
– (без анодного оброблення)	0,35
0,1	0,39
0,3	0,48
0,5	0,42
0,75	0,50
1,0	0,51
1,35	0,52
1,7	0,57

Результати електронно-зондового мікроаналізу хімічного складу поверхні сплаву мідь-нікель після його анодного оброблення в *reline* вказують на те, що не спостерігається селективного витравлювання певного компонента (табл. 2), і після електрохімічного травлення за будь-якого з використаних електродних потенціалів хімічний склад поверхні практично збігається зі складом необробленої поверхні. Таке явище спостерігалось і при анодному обробленні цього ж сплаву в DES *ethaline* [7,8,13]. Відсутність селективного витравлювання компоненту сплаву була пояснена великою концентрацією хлорид-іонів в DES, що запобігає формуванню фази оксиду нікелю, утворення якого зазвичай сприяє селективному витравлюванню міді при анодному розчиненні цього сплаву у водних розчинах [7]. Такого ж ефекту (тобто відсутності селективного витравлення компонентів сплаву Cu-Ni) можна досягти і при його анодному обробленні у водному розчинні, якщо використовувати електроліти з високою концентрацією хлорид-іонів [14].

Показано (рис. 4), що електрокаталітичні властивості сплаву мідь-нікель у реакції виділення водню у водному лужному середовищі змінюються у результаті оброблення поверхні за умов анодної потенціостатичної поляризації в евтектичному розчиннику *reline*. Оброблення отриманих поляризаційних залежностей в тафелівських координатах дозволило визначити відповідні густини струмів обміну і коефіцієнти перенесення електрохімічної реакції (табл. 3). Отримані резуль-

тати свідчать про певні зміни у кінетичних параметрах реакції електровиділення водню. Так, зокрема, можна відмітити загальну тенденцію до деякого зростання величин коефіцієнтів перенесення у порівнянні з необробленою поверхнею сплаву, хоча навряд чи такі зміни означають принципові зміни у механізмі реакції виділення водню, який, напевне, включає послідовні елементарні стадії Фольмера (уповільнена стадія) і Гейровського [6–8,15]. Як на загальну тенденцію, слід вказати на зростання густини струму обміну електрохімічної реакції виділення водню на анодно оброблених в *reline* поверхнях. Це вказує на підвищення електрокаталітичної активності сплаву. В залежності від величини обраного потенціалу анодної модифікації поверхні густина струму обміну зростає на 1–2 порядки у порівнянні з величиною, характерною для необробленої поверхні. Зважаючи на отримані дані про незмінність хімічного складу поверхневого шару сплаву мідь-нікель після анодного оброблення, можна стверджувати, що основним чинником підвищення електрокаталітичної активності в даному випадку є структурно-морфологічний, тобто збільшення істинної площі поверхні, доступної для електрохімічної реакції та відповідне зростання концентрації активних каталітичних центрів у результаті анодного розтравлювання поверхні.

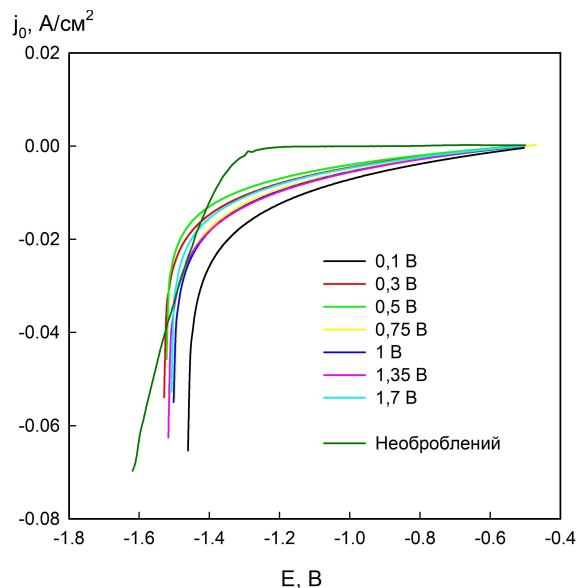


Рис. 4. Поляризаційні криві катодного виділення водню на поверхні сплаву мідь-нікель, обробленої шляхом анодного потенціостатичного електролізу у розчиннику *reline* при різних значеннях електродного потенціалу (вказані у легенді на рисунку), у водному розчині 1 М NaOH при температурі 25°C. Тривалість оброблення 150 хв

Таблиця 2

Вплив анодного оброблення поверхні сплаву мідь-нікель в *geline* на хімічний склад поверхні за даними рентгено-спектрального електронно-зондового мікроаналізу

Потенціал оброблення, В (відносно срібного електрода порівняння)	Вміст компонентів, мас.%	
	Cu	Ni
– (без анодного оброблення)	56,23	43,77
0,1	55,65	44,35
0,3	57,29	42,71
0,5	55,99	44,01
0,75	56,80	43,20
1,0	55,86	44,14
1,35	55,83	44,17
1,7	54,75	45,25

Таблиця 3

Вплив анодного оброблення поверхні сплаву мідь-нікель в *geline* на густину струму обміну та коефіцієнти перенесення реакції виділення водню у водному розчині 1 М NaOH при температурі 25°C

Потенціал оброблення, В (відносно срібного електрода порівняння)	Густина струму обміну, j_0 , А/см ²	Коефіцієнт перенесення, α
– (без анодного оброблення)	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,42
0,1	$9,12 \cdot 10^{-4}$	0,60
0,3	$7,20 \cdot 10^{-5}$	0,48
0,5	$5,10 \cdot 10^{-5}$	0,43
0,75	$2,04 \cdot 10^{-4}$	0,53
1,0	$3,09 \cdot 10^{-4}$	0,45
1,35	$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,50
1,7	$8,10 \cdot 10^{-5}$	0,50

Висновки

Вперше досліджені основні закономірності анодного оброблення сплаву мідь (≈55%)–нікель в низькотемпературному евтектичному розчиннику *geline*. Показано, що анодне розчинення сплаву відбувається за умов сольової пасивації поверхні унаслідок формування в приелектродному шарі малорозчинних продуктів анодного розчинення компонентів сплаву. Виявлено, що анодне оброблення сплаву Cu-Ni в *geline* приводить до підвищення коефіцієнтів шорсткості і формування специфічних типів морфології поверхні в залежності від величини використаного анодного потенціалу. Така поведінка контрастує з результатами анодного оброблення того є сплаву в іншому низькотемпературному евтектичному розчиннику *ethaline*, де після анодної потенціостатичної поляризації за певних умов спостерігалася електрохімічне полірування поверхні.

Анодна модифікація поверхні сплаву мідь-нікель у розчиннику *geline*, як і в *ethaline*, не приводить до зміни хімічного складу поверхні, тобто до селективного витравлювання певного з компонентів. Втім, унаслідок, зміни стану поверхні

спостерігаються зміни у електрокаталітичній поведінці у реакції виділення водню у водному лужному розчині. Зокрема, за певних умов анодного оброблення, густина струму обміну зростає на кілька порядків у порівнянні з анодно необробленою поверхнею, що свідчить про підвищення електрокаталітичної активності. Такий ефект може бути використаний при розробленні нових високоефективних і відносно дешевих електрокаталізаторів для «зеленої» водневої енергетики.

Отримані результати вказують на суттєвий вплив природи компонентів DES на характеристики процесу анодного оброблення в них сплавів металів, що обумовлено варіюванням фізико-хімічних властивостей розчинників та здатністю їх компонентів до комплексоутворення з продуктами розчинення металів. Тому перспективним є подальший пошук інших представників евтектичних розчинників для підвищення ефективності електрохімічного оброблення в них металів і сплавів при створенні нових типів функціональних покриттів.

Подяка

Автори вдячні МОН України за фінансування даної роботи (номер держреєстрації НДР 0124U000563).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Nady H., Negem M.* Ni–Cu nano-crystalline alloys for efficient electrochemical hydrogen production in acid water // *RSC Adv.* – 2016. – Vol.6. – P.51111-51119.
2. *Characteristics of a sintered porous Ni-Cu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution / Yu L., Lei T., Nan B., Jiang Y., He Y., Liu C.T.* // *Energy.* – 2016. – Vol.97. – P.498-505.
3. *Koboski K.R., Nelsen E.F., Hampton J.R.* Hydrogen evolution reaction measurements of dealloyed porous NiCu // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – Vol.8. – Art. No. 528.
4. *Abbott A.P.* Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* – 2022. – Vol.36. – Art. No. 100649.
5. *Kityk A., Pavlik V., Hnatko M.* Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2023. – Vol.48. – P.39823-39853.
6. *Anodic treatment of Ni-Cu alloy in a deep eutectic solvent to improve electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Butyrina T.E., Makhota D.O., Korniy S.A., Danilov F.I.* // *Port. Electrochim. Acta.* – 2023. – Vol.41. – P.29-45.
7. *Modification of surface morphology and surface properties of copper-nickel alloy by anodic treatment in a deep eutectic solvent (ethaline) / Protsenko V., Butyrina T., Makhota D., Korniy S., Danilov F.* // *Arch. Metall. Mater.* – 2023. – Vol.68. – No. 2. – P.477-482.
8. *Anodic surface treatment of nickel in eutectic ionic liquids based on choline chloride for electrochemical polishing and enhancement of electrocatalytic activity in hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Makhota D.O., Butyrina T.E., Korniy S.A., Danilov F.I.* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2024. – No. 1. – P.89-98.
9. *Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride / Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K.J., Ryder K.S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11. – P.4269-4277.
10. *Electrochemical behavior and electronucleation of copper nanoparticles from CuCl₂·H₂O using a choline chloride-urea eutectic mixture / Phuong T.D.V., Phi T.-L., Phi B.H., Hieu N.V., Nguyen S.T., Le Manh T.* // *J. Nanomater.* – 2021. – Vol.2021. – Art. No. 9619256.
11. *Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids / Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L.* // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2008. – Vol.86. – P.234-240.
12. *Electrochemical treatment of nickel-copper alloy in ionic liquid based on eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol as a way to increase electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Butyrina T.E., Makhota D.O., Korniy S.A., Danilov F.I.* // *Funct. Mater.* – 2022. – Vol.29. – No. 1. – P.93-99.
13. *An anodized nanostructure of Ni/Cu alloy synthesized in ethaline for electrocatalytic oxidation and amperometric determination of L-carnitine / Dehdari Vais R., Yadegari H., Sattarahmady N., Heli H.* // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – Vol.815. – P.134-142.
14. *Crundwell F.K.* The anodic dissolution of 90% copper – 10% nickel alloy in hydrochloric acid solutions // *Electrochim. Acta.* – 1991. – Vol.36. – P.2135-2141.
15. *Lasia A.* Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2019. – Vol.44. – P.19484-19518.

Received 28.02.2024

INFLUENCE OF ANODIC TREATMENT OF A COPPER-NICKEL ALLOY IN A EUTECTIC MIXTURE OF CHOLINE CHLORIDE AND UREA ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND ELECTROCATALYTIC BEHAVIOR IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION
V.S. Protsenko^{a,}, D.O. Makhota^a, T.E. Butyrina^a, S.A. Korniy^{a,b}, F.I. Danilov^a*

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

* e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

For the first time, we investigated the process of potentiostatic anodic treatment of the surface of a copper (~55%)-nickel alloy in a eutectic mixture of urea and choline chloride (reline), which is a typical representative of a new generation of ionic liquids, deep eutectic solvents. The anodic behavior of the alloy in the used solvent was characterized by cyclic voltammetry, and the nature of the electrochemical dissolution reactions of individual components of the alloy corresponding to several anodic current waves registered in voltammograms was determined. It was established that the anodic dissolution of the alloy occurs under conditions of salt surface passivation due to the formation of a layer of poorly soluble products of the electrode reaction. It was shown that under conditions of prolonged (150 min) potentiostatic polarization of the alloy in reline for various values of the electrode potential (in the range from 0.1 to 1.7 V relative to the Ag reference electrode), the chemical composition of the surface remained unchanged (i.e., there was no selective etching of individual components of the alloy), but an evolution of surface morphology patterns was observed, the specific type of which depended on the value of the applied potential. Anodic treatment of the Cu-Ni alloy in the reline solvent at any of the investigated anodic potentials led to an increase in the surface roughness coefficient, and electrochemical polishing did not occur. Analysis of kinetic data related to the hydrogen evolution reaction on the surfaces of reline-treated copper-nickel alloys in a 1 M NaOH aqueous solution showed a significant increase in exchange current density. This indicates enhancement of electrocatalytic activity compared to the untreated surface. The observed effect is likely associated with an increase in the true surface area of the alloy available for electrochemical reaction and an increase in the surface concentration of electrocatalytic sites resulting from the anodic dissolution of the alloy. The obtained results can be used in the development of highly efficient and relatively inexpensive electrocatalysts for hydrogen energy.

Keywords: copper-nickel alloy; deep eutectic solvent; choline chloride; urea; anodic treatment; electrocatalytic activity; hydrogen evolution reaction; surface morphology.

REFERENCES

- Nady H, Negem M. Ni-Cu nano-crystalline alloys for efficient electrochemical hydrogen production in acid water. *RSC Adv.* 2016; 6: 51111-51119. doi: 10.1039/c6ra08348j.
- Yu L, Lei T, Nan B, Jiang Y, He Y, Liu CT. Characteristics of a sintered porous Ni-Cu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution. *Energy.* 2016; 97: 498-505. doi: 10.1016/j.energy.2015.12.138.
- Koboski KR, Nelsen EF, Hampton JR. Hydrogen evolution reaction measurements of dealloyed porous NiCu. *Nanoscale Res Lett.* 2013; 8: 528. doi: 10.1186/1556-276X-8-528.
- Abbott AP. Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry. *Curr Opin Green Sustain Chem.* 2022; 36: 100649. doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100649.
- Kityk A, Pavlik V, Hnatko M. Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy.* 2023; 48: 39823-39853. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.158.
- Protsenko VS, Butyrina TE, Makhota DO, Korniy SA, Danilov FI. Anodic treatment of Ni-Cu alloy in a deep eutectic solvent to improve electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction. *Port Electrochim Acta.* 2023; 41: 29-45. doi: 10.4152/pea.2023410103.
- Protsenko V, Butyrina T, Makhota D, Korniy S, Danilov F. Modification of surface morphology and surface properties of copper-nickel alloy by anodic treatment in a deep eutectic solvent (ethaline). *Arch Metall Mater.* 2023; 68(2): 477-482. doi: 10.24425/amm.2023.142425.
- Protsenko VS, Makhota DO, Butyrina TE, Korniy SA, Danilov FI. Anodic surface treatment of nickel in eutectic ionic liquids based on choline chloride for electrochemical polishing and enhancement of electrocatalytic activity in hydrogen evolution reaction. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2024; (1): 89-98. doi: 10.32434/0321-4095-2024-152-1-89-98.
- Abbott AP, El Ttaib K, Frisch G, McKenzie KJ, Ryder KS. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Phys Chem Chem Phys.* 2009; 11: 4269-4277. doi: 10.1039/b817881j.
- Phuong TDV, Phi TL, Phi BH, Hieu NV, Nguyen ST, Le Manh T. Electrochemical behavior and electro-nucleation of copper nanoparticles from CuCl₂·H₂O using a choline chloride-urea eutectic mixture. *J Nanomater.* 2021; 2021: 9619256. doi: 10.1155/2021/9619256.
- Abbott AP, El Ttaib K, Ryder KS, Smith EL. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Trans Inst Met Finish.* 2008; 86: 234-240. doi: 10.1179/174591908X327581.
- Protsenko VS, Butyrina TE, Makhota DO, Korniy SA, Danilov FI. Electrochemical treatment of nickel-copper alloy in ionic liquid based on eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol as a way to increase electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction. *Funct Mater.* 2022; 29(1): 93-99. doi: 10.15407/fm29.01.93.
- Dehdari Vais R, Yadegari H, Sattarahmady N, Heli H. An anodized nanostructure of Ni/Cu alloy synthesized in ethaline for electrocatalytic oxidation and amperometric determination of L-carnitine. *J Electroanal Chem.* 2018; 815: 134-142. doi: 10.1016/j.jelechem.2018.03.017.
- Crundwell FK. The anodic dissolution of 90% copper – 10% nickel alloy in hydrochloric acid solutions. *Electrochim Acta.* 1991; 36: 2135-2141. doi: 10.1016/0013-4686(91)85221-R.
- Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy.* 2019; 44: 19484-19518. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.183.